



TESIS - RE142541

**INTEGRASI PROSES ELEKTRODIALISIS DAN  
PENGENDAPAN STRUVITE UNTUK RECOVERY  
AMONIUM DAN FOSFAT PADA AIR LIMBAH  
INDUSTRI PUPUK**

DESIANA NURUL HIKMAWATI

NRP 03211550010209

DOSEN PEMBIMBING

ARSETO YEKTI BAGASTYO, ST., MT., M.Phil., PhD

MAGISTER TEKNIK LINGKUNGAN

BIDANG KEAHLIAN TEKNIK LINGKUNGAN

DEPARTEMEN TEKNIK LINGKUNGAN

FAKULTAS TEKNIK SIPIL, LINGKUNGAN, DAN KEBUMIHAN

INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER

SURABAYA

2018



THESIS - RE142541

# **INTEGRATION OF ELECTRODIALYSIS PROCESS AND STRUVITE PRECIPITATION FOR AMMONIUM AND PHOSPHATE RECOVERY IN WASTEWATER FERTILIZER INDUSTRY**

DESIANA NURUL HIKMAWATI

NRP 03211550010209

SUPERVISOR

ARSETO YEKTI BAGASTYO, ST., MT., M.Phil., PhD

MASTER PROGRAM OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING  
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING  
FACULTY CIVIL, ENVIRONMENTAL, AND GEO ENGINEERING  
INSTITUTE TECHNOLOGY OF SEPULUH NOVEMBER  
SURABAYA  
2018

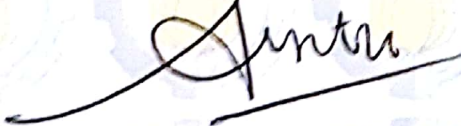
# LEMBAR PENGESAHAN TESIS


Tesis disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar  
**Magister Teknik (M.T.)**  
di  
**Institut Teknologi Sepuluh Nopember**


Oleh :  
**Desiana Nurul Hikmawati**  
NRP. 03211550010209


Tanggal Ujian : 16 Juli 2018  
Periode Wisuda : September 2018

Disetujui oleh :

  
1. **Arseto Y. Bagastyo S.T., M.T., M.Phil., Ph.D** (Pembimbing)  
NIP : 19820804 200501 1 001

  
2. **Dr. Ir. Agus Slamet, M.Sc** (Penguji)  
NIP : 19590811 198701 1 001

  
3. **Dr. Ir. Rachmat Boedisantoso, M.T** (Penguji)  
NIP : 19660116 199703 1 001

  
4. **Adhi Yuniarto, S.T., M.T., Ph.D** (Penguji)  
NIP : 19730601 200003 1 001

**Fakultas Teknik Sipil, Lingkungan, dan Kebumihan**  
**Institut Teknologi Sepuluh Nopember**



**W. Warmadewanthi, S.T., M.T., PhD**  
NIP.19750212 199903 2 001

# **INTEGRASI PROSES ELEKTRODIALISIS DAN PENGENDAPAN STRUVITE UNTUK *RECOVERY* AMONIUM DAN FOSFAT PADA AIR LIMBAH INDUSTRI PUPUK**

Nama Mahasiswa : Desiana Nurul Hikmawati

NRP : 3315201209

Pembimbing : Arseto Yekti Bagastyo, ST., MT., M. Phil., PhD

## **ABSTRAK**

Karakteristik air limbah industri pupuk umumnya memiliki kadar amonium dan fosfat yang tinggi, serta sejumlah kalsium dan fluorida. Air limbah yang tidak diolah dengan baik akan mengakibatkan eutrofikasi dan kematian pada biota air dalam badan air penerima. Pengolahan air limbah secara biologis, seringkali tidak efektif untuk mengolah air limbah. *Recovery* amonium dan fosfat dengan elektrodialisis untuk pembentukan pengendapan struvite merupakan alternatif pengolahan air limbah. Tujuan penelitian ini adalah menganalisis pengaruh pH dan massa fosfat terhadap kinerja elektrodialisis dan menentukan rasio molar magnesium : amonium : fosfat yang optimum untuk pengendapan struvite.

Dalam penelitian ini, air limbah diberikan perlakuan pH dan penambahan massa fosfat. Perlakuan pH dan massa fosfat dilakukan pada 7,5, 8, 8,5, dan 9 serta 10-20, 20-50, dan 50-80 g. 2 buah reaktor elektrodialisis yang disusun secara seri digunakan dalam penelitian ini. Konsentrat reaktor elektrodialisis yang optimum digunakan sebagai bahan pengendapan struvite. Data konsentrat elektrodialisis diolah dengan perangkat lunak *Phreeqc* untuk prediksi rasio molar magnesium : amonium : fosfat untuk pengendapan struvite. Selain rasio molar, perlakuan pH untuk konsentrat dilakukan dengan menambahkan NaOH sampai pH konsentrat 8,5.

Hasil penelitian menunjukkan pengaruh pH pada kinerja elektrodialisis terhadap *recovery* fosfat dan amonium berupa peningkatan *recovery*. Kecenderungan peningkatan optimum terjadi pada pH 8-8,5. Perubahan massa fosfat menyebabkan fluktuasi kinerja reaktor elektrodialisis dalam *merecovery* fosfat dan amonium. Rata-rata massa *recovery* yang didapatkan pada kombinasi pH 8 dan massa fosfat 20-50 g masing-masing adalah 1,88 g untuk *recovery* fosfat dan 5,4 g untuk *recovery* amonium. Hasil *recovery* yang stabil terjadi pada kombinasi pH 8,5 dan massa fosfat 10-20 g yaitu 1,07 g untuk *recovery* fosfat dan 5,88 g untuk *recovery* amonium. Untuk pengendapan struvite didapatkan perbandingan optimum yaitu 2,5 : 13 : 1 (magnesium : ammonium : fosfat) dan pH 8,5 sebagaimana hasil simulasi *Phreeqc*. Struvite yang dihasilkan dari rasio

tersebut melalui identifikasi fase (aplikasi Match!) sebesar 57,3%, sedangkan sisanya fluorapatite dan  $\text{MgF}_2$ . Analisis XRD, SEM, dan EDX menunjukkan bahwa struvite yang terbentuk adalah kristal *amorphous* karena hadirnya ion-ion pengotor pada permukaan struvite.

**Kata kunci:** Amonium, Elektrodialisis, Fosfat, Struvite.

# **INTEGRATION OF ELECTRODIALYSIS PROCESS AND STRUVITE PRECIPITATION FOR AMMONIUM AND PHOSPHATE RECOVERY IN WASTEWATER FERTILIZER INDUSTRY**

Name : Desiana Nurul Hikmawati

NRP : 3315201209

Supervisor : Arseto Yekti Bagastyo, ST., MT., M. Phil., PhD

## **ABSTRACT**

Characteristics of industrial wastewater fertilizers generally have high levels of ammonium and phosphate, and amount of calcium and fluoride. Wastewater that is not treated properly will occur eutrophication and death of biota in the receiving water body. Biological wastewater treatment relative was not enough effective for wastewater treatment. Recovery of ammonium and phosphate with electrodialysis for the struvite precipitation is an alternative to wastewater treatment. The purpose of this study was to analyze the effect of pH and phosphate loading rate on electrodialysis performance and to determine optimum the molar ratio magnesium : ammonium : fosfat for the precipitation of struvite.

In this experiment, feed water given treatment with HCl and NaOH (3M) for pH 7.5, 8, 8.5, 9. Another condition which given for feed water was phosphate mass. Feed water consisted of phosphate mass were 10-20, 20-50, and 50-80 g, respectively. Feed water which given treatment was streamed into electrodialysis reactor. Electrodialysis reactor consisted of two reactors which arranged in series way. One reactor arranged in two dilute compartments and an concentrate compartment. The optimum electrodialysis concentrates from running were the main liquid source for struvite precipitation. Prediction of molar ratio (magnesium : ammonium : phosphate) from electrodialysis concentrates were utilized struvite precipitation using Phreeqc interactive simulation. Another struvite precipitate conditions in concentrate was pH. Concentrates were given NaOH until pH increased, 8.5 respectively.

Result showed which reactors performance influenced by pH for stable trend of phosphate and ammonium recovery in concentrate. The increased trend of phosphate and ammonium recovery were obtained in pH 8-8.5. Reactor performance for ammonium and phosphate recovery were fluctuations by increased phosphate mass. Phosphate mass ranges in 10-20 dan 20-50 g showed

phosphate and ammonium recovery more stable than another. Phosphate mass average was obtained by pH 8 and 20-50 g, were 1.88 g phosphate recovery then 5.88 g ammonium recovery. Another stable result in pH 8.5 and 10-20 g phosphate mass showed 1.07 g phosphate recovery then 5.88 g ammonium recovery. The optimum concentrate used struvite precipitation was 13 : 1 (ammonium : phosphate). The concentrate was added magnesium 2.5 (ratio) and pH 8.5 based on phreeqc simulation. Molar ratio of magnesium : ammonium : phosphate was obtained 57.3% struvite, the rest of result showed fluorapatite and  $\text{MgF}_2$  from XRD phase identification using Match! software. XRD, SEM, and EDX analysis showed struvite which formed by impurity ions on struvite crystals surface were amorphous.

**Keyword:** Ammonium, Electrodialysis, Phosphate, Struvite.

## KATA PENGANTAR

Alhamdulillah, segala puji bagi Allah SWT yang Maha Pengasih dan Penyayang atas segala rahmat dan hidayah-Nya, hingga penulis dapat menyelesaikan tesis dengan judul “*Integrasi Proses Elektrodialisis dan Pengendapan Struvite untuk Recovery Amonium dan Fosfat Pada Air Limbah Industri Pupuk*”. Tesis ini merupakan salah satu syarat untuk mencapai gelar Magister Teknik. Pada kesempatan ini penyusun mengucapkan terima kasih kepada :

1. Bapak Arseto Y. Bagastyo, ST., MT., M. Phil., Ph.D dan Ibu IDAA Warma dewanthi, ST., MT., Ph.D selaku dosen pembimbing yang telah memberikan masukan, petunjuk, dan arahnya dalam menyelesaikan tesis ini.
2. Ibu Prof. Dr. Ir. Nieke Karnaningroem, M.Sc, Bapak Dr. Ir. Agus Slamet, M.Sc, Bapak Dr. Ir. Rachmat Boedisantoso, MT, dan Bapak Adhi Yuniarto, ST., MT., Ph.D selaku dosen penguji, yang telah memberikan arahan, kritik, dan saran yang bersifat membangun.
3. Bapak Adhi Yuniarto, ST., MT., Ph.D selaku dosen wali akademik yang telah memberi arahan dan bimbingan dalam bidang akademik selama masa perkuliahan hingga penyelesaian tesis.
4. Ibu Prof. Dr. Yulinah Trihadiningrum, M.App.Sc selaku kepala laboratorium limbah padat dan B3 yang telah memberikan nasehat dan fasilitas untuk menyelesaikan penelitian/tesis.
5. Bapak Ir. Wahyono Hadi, M.Sc., Ph.D selaku selaku kepala laboratorium pemulihan air yang telah memberikan fasilitas untuk menyelesaikan penelitian/tesis.
6. Seluruh dosen dan karyawan program studi Pascasarjana Teknik Lingkungan ITS yang telah memberikan bimbingan, dan pelayanan selama perkuliahan.
7. Keluarga penulis atas segala bantuan moril, materil, dan doa dukungan untuk menyelesaikan tesis ini.
8. Keluarga besar TL-ITS, TL-UNAIR, dan Imaji Konsultan atas motivasi, arahan, dan dukungan selama melanjutkan studi di ITS.



9. Teman-teman S2 dan S1 Teknik Lingkungan ITS yang telah memberi motivasi dan perhatian selama studi di ITS.
10. Semua pihak yang telah banyak membantu dalam penyusunan laporan tesis ini yang tidak dapat disebutkan satu persatu.

Menyadari adanya keterbatasan pengetahuan, referensi dan pengalaman, penulis mengharapkan saran dan masukan demi lebih baiknya tesis ini. Akhirnya harapan penyusun semoga tesis ini dapat bermanfaat bagi penulis maupun pihak yang membutuhkan.

Surabaya, September 2018

Desiana Nurul Hikmawati

## DAFTAR ISI

<b>ABSTRAK .....</b>	<b>i</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>iii</b>
<b>KATA PENGANTAR.....</b>	<b>v</b>
<b>DAFTAR ISI.....</b>	<b>vi</b>
<b>DAFTAR TABEL .....</b>	<b>x</b>
<b>DAFTAR GAMBAR.....</b>	<b>xi</b>
<b>DAFTAR LAMPIRAN .....</b>	<b>xiii</b>
<b>BAB 1 PENDAHULUAN .....</b>	<b>1</b>
1.1 Latar Belakang .....	1
1.2 Rumusan Masalah .....	4
1.3 Tujuan Penelitian .....	4
1.4 Ruang Lingkup Penelitian .....	4
1.5 Manfaat Penelitian .....	5
<b>BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA.....</b>	<b>7</b>
2.1 Air Limbah PT. Petrokimia .....	7
2.2 Elektrodialisis .....	8
2.3 Penyusun Elektrodialisis .....	9
2.4 Faktor-Faktor yang mempengaruhi Proses Elektrodialisis .....	17
2.5 Presipitasi Struvite .....	20
2.6 Pembentukan Struvite .....	21
2.7 Faktor-Faktor Pengendapan Struvite .....	23
2.8 Penelitian Terdahulu .....	28
2.9 Aplikasi Phreeqc .....	31
<b>BAB 3 METODE PENELITIAN.....</b>	<b>33</b>
3.1 Kerangka Penelitian .....	33
3.2 Ide Penelitian .....	35
3.3 Perumusan Masalah dan Tujuan .....	35

3.4 Studi Literatur .....	35
3.5 Penentuan Variabel dan Parameter Penelitian .....	36
3.5.1. Variabel Bebas .....	36
3.5.2. Variabel Kontrol .....	36
3.5.3. Variabel Terikat .....	38
3.6 Persiapan Penelitian .....	39
3.6.1 Persiapan Alat dan Instrumen .....	39
3.6.2 Persiapan Bahan .....	43
3.7 Tahap Pendahuluan .....	43
3.8 Tahap Penelitian Utama .....	44
3.8.1. Elektrodialisis .....	44
3.8.2. Pengendapan Struvite .....	46
3.9 Hasil Analisis dan Pembahasan .....	46
3.10 Kesimpulan dan Saran .....	47
<b>BAB 4 ANALISA DAN PEMBAHASAN .....</b>	<b>48</b>
4.1 Karakteristik Awal Air Limbah .....	49
4.2 Penelitian Pendahuluan .....	50
4.3 Penelitian Utama .....	59
4.3.1 Massa Fosfat dan pH .....	59
4.3.2 Penelitian Elektrodialisis .....	60
4.3.3 Penelitian Struvite .....	76
4.3.4 Kebutuhan Energi .....	81
<b>BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN .....</b>	<b>89</b>
5.1 Kesimpulan .....	83
5.2 Saran .....	83
<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>	<b>85</b>
<b>LAMPIRAN .....</b>	<b>99</b>

## **BIOGRAFI PENULIS**

## DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Karakteristik Air Limbah Point L .....	7
Tabel 2.2 Membran Penukar Ion Elektrodialisis.....	13
Tabel 2.3 Konfigurasi Operasional Elektrodialisis .....	16
Tabel 2.4 Senyawa Potensial dan Nilai Kelarutan Produk yang Terbentuk .....	22
Tabel 2.5 pH Kelarutan Minimum Struvite .....	24
Tabel 2.6 Rasio Molar dari $Mg^{2+}$ , $NH_4^+$ , $PO_4^{3-}$ untuk Penyisihan Amonium dan Fosfat .....	27
Tabel 2.7 Penelitian Terdahulu .....	28
Tabel 3.1 Variabel Terikat Elektrodialisis .....	38
Tabel 3.2 Variabel Terikat Pembentukan Struvite .....	39
Tabel 3.3 Metode Pengujian Karakteristik Air Limbah.....	44
Tabel 4.1 Karakteristik Awal Penelitian Pendahuluan .....	49
Tabel 4.2 pH Kompartemen Anoda Reaktor 1.....	53
Tabel 4.3 pH Kompartemen Katoda Reaktor 1.....	54
Tabel 4.4 pH Kompartemen Anoda Reaktor 2.....	56
Tabel 4.5 pH Kompartemen Katoda Reaktor 2.....	58
Tabel 4.6 Massa Fosfat dan pH Air Limbah .....	59
Tabel 4.7 Massa Recovery Rata-rata .....	65
Tabel 4.8 Molaritas $PO_4^{3-}$ dan $NH_4^+$ Pada Feed Water Massa Fosfat Rentang 10 – 20 g dan Total Konsentrat.....	66
Tabel 4. 9 Molaritas $PO_4^{3-}$ dan $NH_4^+$ Pada Feed Water Massa Fosfat Rentang 20 – 50 g dan Total Konsentrat.....	67
Tabel 4. 10 Molaritas $PO_4^{3-}$ dan $NH_4^+$ Pada Feed Water Massa Fosfat Rentang 50 – 80 g dan Total Konsentrat.....	67
Tabel 4.11 Nilai R dan R2 Recovery Konsentrat.....	68
Tabel 4.12 Konsentrasi dan Rasio Molar Total Konsentrat .....	76
Tabel 4.13 Hasil Simulasi Phreeqc .....	77
Tabel 4.14 Hasil XRD dan Aplikasi Match!.....	78
Tabel 4.15 Penyisihan $[NH_4^+] : [PO_4^{3-}]$ .....	79
Tabel 4.16 Kebutuhan Energi dan Aspek Ekonomi Skala Lab dan Lapangan .....	82

## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Proses Pemisahan Elektrokimia Teknologi Elektrodialisis.....	8
Gambar 2.2 Proses Aliran Air Elektrokimia Teknologi Elektrodialisis .....	10
Gambar 2.3 Tipe Penyusunan Sel Elektrodialisis .....	11
Gambar 2.4 Reaksi Kimiawi Elektroda .....	15
Gambar 2.5 Lapisan Batas Difusi dan Mekanisme Perpindahan Ion.....	18
Gambar 2.6 Pupuk Struvite dan Kristal Struvite dalam SEM.....	21
Gambar 2.7 Konsentrasi Senyawa atau Ion dan pH.....	23
Gambar 2.8 Keseimbangan Fosfat sebagai Fungsi pH .....	25
Gambar 2.9 Keseimbangan Amonium sebagai Fungsi pH .....	26
Gambar 2.10 Fraksi Amonia Bebas sebagai Fungsi Suhu dan pH .....	26
Gambar 3.1 Bagan Alir Penelitian .....	34
Gambar 3.2 Konfigurasi Reaktor Elektrodialisis .....	42
Gambar 4.1 Recovery Fosfat Reaktor 1 .....	50
Gambar 4.2 Recovery Amonium Reaktor 1 .....	51
Gambar 4.3 Recovery Amonium Reaktor 2.....	56
Gambar 4.4 Recovery Amonium Reaktor 2.....	57
Gambar 4.5 Removal Fluorida dan Kalsium Reaktor 1 dan 2 .....	57
Gambar 4.6 Hasil Penelitian Massa Fosfat 10-20 g dan pH 7,5-8.....	61
Gambar 4.7 Hasil Penelitian Massa Fosfat 10-20 g dan pH 8,5-9.....	61
Gambar 4.8 Hasil Penelitian Massa Fosfat 20-50 g dan pH 7,5-8.....	62
Gambar 4.9 Hasil Penelitian Massa Fosfat 20-50 g dan pH 8,5-9.....	63
Gambar 4.10 Hasil Penelitian Massa Fosfat 50-80 g dan pH 7,5-8.....	64
Gambar 4.11 Hasil Penelitian Massa Fosfat 50-80 g dan pH 8,5-9.....	65
Gambar 4.12 Proses Mass Balance dan Recovery $\text{NH}_4^+$ dan $\text{PO}_4^{3-}$ pH 8,5 pada Massa Fosfat 10 – 20 g.....	70
Gambar 4.13 Akumulasi Recovery $\text{NH}_4^+$ dan $\text{PO}_4^{3-}$ pada berbagai pH – Massa Fosfat 10 – 20 g .....	71
Gambar 4.14 Proses Mass Balance dan Recovery $\text{NH}_4^+$ dan $\text{PO}_4^{3-}$ pH 8 - Massa Fosfat 20 – 50 g .....	72
Gambar 4.15 Akumulasi Recovery $\text{NH}_4^+$ dan $\text{PO}_4^{3-}$ pada berbagai	

pH - Massa Fosfat 20 – 50 g .....	72
Gambar 4.16 Proses Mass Balance dan Recovery $\text{NH}_4^+$ dan $\text{PO}_4^{3-}$	
pH 9 pada Massa Fosfat 50 – 80 g .....	73
Gambar 4.17 Akumulasi Recovery $\text{NH}_4^+$ dan $\text{PO}_4^{3-}$ pada berbagai	
pH - Massa Fosfat 50 – 80 g .....	74
Gambar 4.18 Hasil XRD dan Identifikasi Fase Aplikasi Match! .....	78
Gambar 4.19 SEM Struvite Perbesaran 1000x dan 2000x Perbandingan	
2,5 : 13 : 1 ( $[\text{Mg}^{2+}] : [\text{NH}_4^+] : [\text{PO}_4^{3-}]$ ) .....	80
Gambar 4.20 SEM Struvite Perbesaran 2000x dan 4000x Perbandingan	
2,5 : 13 : 1 ( $[\text{Mg}^{2+}] : [\text{NH}_4^+] : [\text{PO}_4^{3-}]$ ) .....	80
Gambar 4.21 EDX Spektrum Struvite Perbandingan 2,5 : 13 : 1	
( $[\text{Mg}^{2+}] : [\text{NH}_4^+] : [\text{PO}_4^{3-}]$ ) .....	80

## DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1 Spesifikasi Membran .....	99
Lampiran 2 Karakteristik Air Limbah Penelitian Utama .....	100
Lampiran 3 Hasil <i>Mass Balance</i> Fosfat dan Amonium .....	101
Lampiran 4 Perhitungan Fraksi Relatif <i>Triprotic Acid</i> .....	105
Lampiran 5 Simulasi Aplikasi <i>Phreeqc</i> .....	112
Lampiran 6 Hasil XRD dan <i>Run</i> Aplikasi Match! .....	116
Lampiran 7 Simulasi Aplikasi Match! .....	119
Lampiran 8 Prosedur Analisis .....	126



# **BAB 1**

## **PENDAHULUAN**

### **1.1 Latar Belakang**

Industri pupuk PT. Petrokimia, memiliki kapasitas produksi mencapai 750.000 ton untuk pupuk ZA dan pupuk jenis urea sebesar 460.000 ton (PT. Petrokimia, 2016). Kapasitas produksi pupuk yang sangat besar tersebut akan menghasilkan karakteristik air limbah dengan kadar amonium dan fosfat yang tinggi serta sejumlah kalsium dan fluorida. Air limbah amonium dan fosfat yang tidak diolah dengan baik maka akan mengakibatkan eutrofikasi dan kematian dalam biota air pada badan air penerima (Nindita, 2016 dan Saifuddin, 2006). Pada PT. Petrokimia, pengolahan air limbah telah diolah dengan metode fisik-kimia. Pengolahan metode fisik-kimia yang diterapkan berupa metode pengendapan menggunakan penambahan kalsium (Ikhlash, 2017). Kondisi eksisting pada inlet IPAL unit produksi I dan III menghasilkan 1.725 mg/L amonium dan 3.826 mg/L fosfat (Pratama, 2015). Pengolahan yang dilakukan oleh PT. Petrokimia harus mencapai tahap optimal sehingga efluen air limbah memenuhi baku mutu yang ditetapkan oleh Pemerintah.

Beberapa pengolahan air limbah yang telah dilakukan pada industri pupuk yaitu *recovery* amonium dan fosfat dan menyisihkan ion-ion pengganggu dalam air limbah untuk mendapatkan presipitat struvite. Beberapa pengolahan yang digunakan untuk mendapatkan kembali ion amonium dan fosfat tersebut diantaranya elektrodialisis, bioelektrokimia, air stripping, dan ion exchange/adsorpsi (Whetton, 2002 dan Sengupta, dkk., 2015). Proses elektrodialisis merupakan pengolahan yang paling berpotensi dalam *recovery* amonium dan fosfat yang berasal dari industri pupuk (Whetton, 2002 dan Xie, *et al.*, 2015). Berdasarkan Whetton (2002), penggunaan elektrodialisis yang telah diaplikasikan oleh industri pupuk sebagai bagian pengolahan air limbah secara *end of pipe* yang telah mereduksi air limbah industri pupuk sebesar 1,1 ton/hari nitrogen.

Elektrodialisis merupakan proses elektromembran yang dapat menyisihkan elektrolit. Susunan elektrodialisis terdiri dari dua elektroda, *cation exchange membran* (CM) dan *anion exchange membran* (AM), kompartemen, dan karet. Elektroda yang dipasang pada elektrodialisis menghasilkan medan listrik yang menggerakkan transport ionik di dalam *stack* (Machuca dan Fara, 2014). Fungsi membran pada elektrodialisis digunakan untuk menyisihkan kontaminan dari air limbah dan mendapatkan larutan dengan komposisi ion-ion tertentu (Bernandes, *et al.*, 2014 dan Kim, *et al.*, 2007). Kelebihan elektrodialisis sebagai teknologi pengolah air limbah yaitu teknologi rendah penghasil limbah samping, tidak menggunakan material bahan berbahaya, dan sebagai teknologi *recovery* serta daur ulang bahan yang dihasilkan dan digunakan dalam proses (Wheston, 2002).

Pada pengolahan dengan menggunakan elektrodialisis tidak terlepas dari faktor pergerakan ion dengan menggunakan arus listrik (elektromigrasi). Elektromigrasi adalah pergerakan ion bermuatan menuju ke elektrode bermuatan berlawanan pada larutan. Pada sistem *dilute* atau medium berpori dengan larutan elektrolit, elektromigrasi dari ion adalah penyebab utama dari konduksi arus (Ahmad, dkk., 2006). Salah satu faktor yang mempengaruhi dari pergerakan ion yaitu kondisi pH (Dziubakiewicz dan Buszewski, 2013; Vitková, *et al.*, 2010; Ippersiel, *et al.*, 2012). Pada penelitian Ippersiel, *et al.* (2012), menyatakan bahwa variasi pH air limbah peternakan babi yang memiliki nilai optimum untuk elektromigrasi  $\text{NH}_4^+$  adalah 8,2-8,5.

Faktor lain yang berpengaruh pada metode elektrodialisis adalah parameter operasional salah satunya massa fosfat. Fosfat yang diberikan dalam penelitian ini berasal dari konsentrasi dan volume yang diperhitungkan guna mengetahui massa yang terkandung di dalam air limbah. Pada parameter operasional konsentrasi (ion) memiliki pengaruh positif terhadap laju penyisihan ion dan total penyisihan ion (Karimi dan Ghassemi, 2016). Menurut Banasiak, *et al.* (2007), menyatakan bahwa konsentrasi awal NaCl mempengaruhi kinerja, dalam hal ini adalah peningkatan laju penyisihan pada konsentrasi awal yang tinggi. Konsentrasi ion yang tersisihkan di dalam aliran *dilute* diharapkan ter-*recovery* pada konsentrat atau filtrat. Variasi massa fosfat didapatkan selama *running* (lama waktu), sehingga massa fosfat pada penelitian ini sebesar 10 – 20, 20 – 50, dan 50 – 80 g.

Dalam hal *recovery* amonium dan fosfat, perlu adanya teknologi lain untuk memberikan suatu penilaian atau manfaat yang diberikan oleh pengolahan dengan proses elektrodialisis. Pengendapan struvite merupakan metode yang dapat digunakan untuk mengetahui tingkat *recovery* amonium dan fosfat yang telah diolah elektrodialisis dengan cara mengetahui rasio molar pengendapan struvite (Wang *et al.*, 2015). Struvite merupakan kristal putih yang terbentuk dari fosfat, amonium, dan magnesium dengan konsentrasi molar yang sama (Dhakal, 2010).

Beberapa faktor yang mempengaruhi pengendapan struvite adalah pH dan ion komponen rasio molar. Beberapa peneliti telah menyatakan pH kelarutan minimum untuk struvite. Menurut Doyle, *et al.* (2002), pH kelarutan minimum untuk struvite berkisar 7,8-10,7. Pengendapan presipitan struvite optimum terjadi pada rasio molar  $[Mg^{2+}] : [NH_4^+] : [PO_4^{3-}]$  2,5 : 15 : 1 dan pH 9 dengan penyisihan amonium 33,5% dan 92,5% fosfat serta dilakukan dengan pengadukan 200 rpm (Warmadewanthi dan Liu, 2009). Penelitian lain menyebutkan pengendapan presipitan struvite optimum pada rasio molar  $[Mg^{2+}] : [NH_4^+] : [PO_4^{3-}]$  2 : 20 : 1, pH larutan 8,7 dengan estimasi perhitungan kemurnian struvite dengan  $NH_4 / PO_4$  sebesar 85% (Wang, *et al.*, 2005).

Pada penelitian ini akan dilakukan *recovery* air limbah PT. Petrokimia pada inlet Point L, untuk mendapatkan amonium dan fosfat pada air limbah. *Recovery* dilakukan dengan proses elektrodialisis yang dilengkapi elektroda *stainless steel* yang telah disarankan oleh penelitian Nindita (2016). Variabel bebas pada proses elektrodialisis yaitu pH dan massa fosfat. Konsentrat dari elektrodialisis yang optimum digunakan untuk pengendapan struvite dengan penambahan  $MgCl_2$ . Data konsentrat elektrodialisis diolah dengan *phreeqc interactive* untuk prediksi rasio molar  $[Mg^{2+}] : [NH_4^+] : [PO_4^{3-}]$  pengendapan struvite. Variabel pengendapan struvite pada penelitian ini yaitu rasio molar dari hasil elektrodialisis dengan penyesuaian melalui aplikasi *phreeqc interactive*. Aplikasi *phreeqc interactive* merupakan salah satu model yang digunakan untuk menghitung dosis dari reagen presipitasi (Dohring dan Dixon, 2012).

## 1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan penjelasan latar belakang, maka rumusan masalah dalam penelitian ini sebagai berikut :

1. Bagaimana pengaruh pH pada kinerja elektrodialisis terhadap *recovery* amonium dan fosfat serta penyisihan fluorida dan kalsium ?
2. Bagaimana pengaruh massa fosfat (*mass phosphate*) pada kinerja elektrodialisis terhadap *recovery* amonium dan fosfat serta penyisihan fluorida dan kalsium ?
3. Berapakah rasio molar  $[Mg^{2+}] : [NH_4^+] : [PO_4^{3-}]$  yang optimum dengan menggunakan *phreeqc interactive* untuk pengendapan struvite menggunakan hasil *recovery* elektrodialisis ?

## 1.3 Tujuan Penelitian

Berdasarkan penjelasan rumusan masalah, maka tujuan penelitian dalam penelitian ini sebagai berikut :

1. Mengkaji pengaruh pH terhadap kinerja elektrodialisis untuk *recovery* amonium dan fosfat serta menyisihkan fluorida dan kalsium.
2. Mengkaji pengaruh massa fosfat (*mass phosphate*) terhadap kinerja elektrodialisis untuk *recovery* amonium dan fosfat serta menyisihkan fluorida dan kalsium.
3. Menentukan rasio molar  $[Mg^{2+}] : [NH_4^+] : [PO_4^{3-}]$  yang optimum dengan menggunakan *phreeqc interactive* untuk pengendapan struvite menggunakan hasil *recovery* elektrodialisis.

## 1.4 Ruang Lingkup Penelitian

Ruang lingkup yang digunakan untuk membatasi masalah yang akan dibahas pada penelitian ini sebagai berikut :

1. Penelitian dilakukan pada skala laboratorium menggunakan reaktor elektrodialisis sistem kontinyu, air limbah pada *feed tank* dialirkan melewati 2 reaktor yang dipasang seri tanpa memutar aliran efluen yang telah keluar dari titik outlet untuk kembali ke inlet.

2. Sampel air limbah yang diuji menggunakan air limbah PT. Petrokimia Gresik yang berasal dari inlet IPAL (inlet Point L).
3. Variabel yang digunakan terdiri atas :
  - a. Empat variasi pH dengan nilai 7,5, 8, 8,5, dan 9..
  - b. Tiga variasi massa fosfat 10 – 20, 20 – 50, dan 50 – 80 g
  - c. Tiga variasi rasio molar  $[Mg^{2+}] : [NH_4^+] : [PO_4^{3-}]$  hasil dari elektrodialisis dengan penyesuaian aplikasi *phreeqc interactive*
  - d. Presipitan  $MgCl_2$ .
4. Parameter utama yang diukur dalam penelitian ini adalah pH, residual fosfat, residual amonium, residual fluorida, residual kalsium, dan karakteristik struvite.
5. Karakteristik presipitat struvite yang dianalisis adalah :
  - a. Morfologi melalui citra *scanning electron microscopy* (SEM)
  - b. Struktur dan komposisi melalui *energy difraction x-ray* (EDX)
6. Software *phreeqc interactive* digunakan untuk memprediksi rasio molar  $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ , yang potensial terjadi dalam presipitasi struvite. Hasil prediksi dari *phreeqc interactive* dibandingkan dengan hasil penelitian.

### 1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini sebagai berikut :

1. Memberikan alternatif penyisihan fosfat dan amonium dari air limbah industri pupuk dengan proses elektrodialisis.
2. Memberikan rekomendasi pengolahan hasil proses elektrodialisis dengan *recovery* fosfat dan amonium menggunakan penambahan magnesium untuk metode presipitasi struvite, sehingga dapat menghasilkan pupuk struvite.

*“Halaman ini Sengaja Dikosongkan”*

## BAB 2

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Air Limbah PT. Petrokimia

PT. Petrokimia sebagai penghasil pupuk dan nonpupuk, tidak terlepas dari menghasilkan produk samping atau air limbah. Air limbah yang dikeluarkan oleh beberapa unit di PT. Petrokimia mengandung amonium dan fosfat yang tinggi. Dampak negatif dari pelepasan amonium dan fosfat sebagai bahan organik ke badan air akan memberikan dampak terciptanya eutrofikasi (Rustadi, 2009). Sebagai pemenuhan baku mutu air limbah industri pupuk agar tidak terjadi pencemaran lingkungan, maka PT. Petrokimia telah melakukan pengolahan air limbah. Berdasarkan penelitian Ikhlas (2017), sistem pengolahan air limbah di PT. Petrokimia berikut ini :

1. Instalasi Pengolah Air Limbah (IPAL) melalui *Segregation Line* untuk mengolah air buangan produksi diolah secara terpisah dengan limbah domestik dan air hujan.
2. Zero Waste Phonska dimana limbah dari pabrik Phonska dikembalikan lagi ke proses produksi karena masih mengandung Amoniak yang masih bisa dimanfaatkan sehingga tidak mencemari lingkungan.

Untuk karakteristik air limbah dari PT. Petrokimia, dilakukan pengujian air limbah yang diambil pada inlet Point L PT. Petrokimia. Berikut ini adalah hasil pengujian air limbah pada inlet Point L.

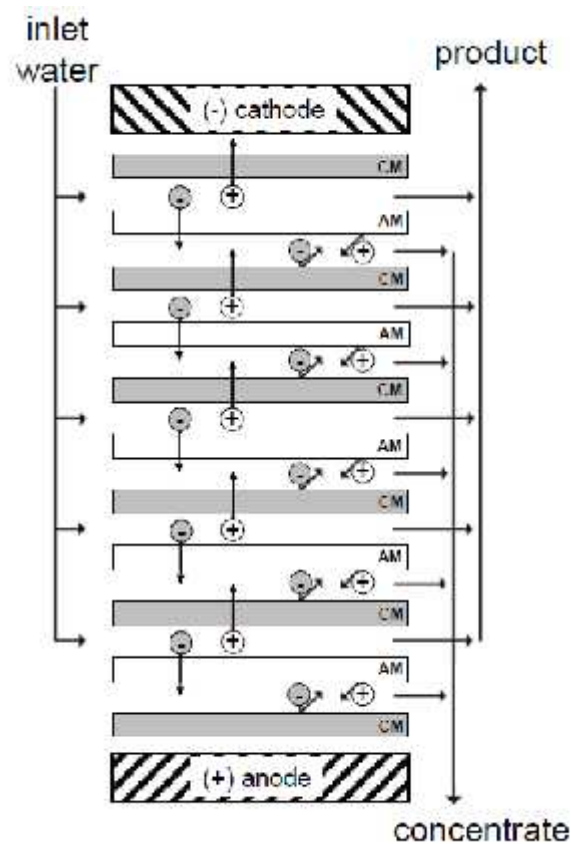
**Tabel 2.1** Karakteristik Air Limbah Point L

Parameter	Hasil	Satuan
pH	9,33	-
Magnesium	1,92	mg/L
Fosfat	1.965,957	mg/L
Amonium	2.031,25	mg/L
Silika	52,34	mg/L
Kalsium	4,8	mg/L
Florida	14,33	mg/L
Kekeruhan	280	NTU

Sumber : Ikhlas, 2017

## 2.2 Elektrodialisis

ED adalah proses pemisahan elektrokimia di mana ion-ion ditransfer melalui membran penukar ion dengan menggunakan tegangan arus searah (DC). Proses ini menggunakan kekuatan pendorong untuk mentransfer spesies ion dari sumber air melalui katoda (ion bermuatan positif) dan anoda (ion bermuatan negatif) ke aliran air limbah konsentrat, menciptakan aliran yang lebih encer (*dilute*) (Valero, *et al.*, 2011). Pada Gambar 2.1 proses pemisahan elektrokimia oleh ED.



**Gambar 2.1** Proses Pemisahan Elektrokimia Teknologi Elektrodialisis  
(Valero, *et al.*, 2011)

Berdasarkan AWWA (1995), ED secara selektif menghilangkan padatan terlarut, berdasarkan muatan listriknya, dengan mentransfer ion air payau melalui semipermeabel membran penukar ion yang dialiri dengan potensial listrik. Ini menunjukkan bahwa air limbah atau air yang diolah dipisahkan menjadi tiga jenis air berikut :



1. Produksi air, yang telah terolah memiliki konduktivitas rendah dan tingkat TDS yang rendah,
2. Air asin, atau konsentrat, yaitu air yang menerima ion air payau,
3. Air limbah atau air asin elektroda, yaitu air yang melewati langsung pada elektroda yang menciptakan potensi listrik.

## **2.3 Penyusun Elektrodialisis**

### **a. Stack Membran**

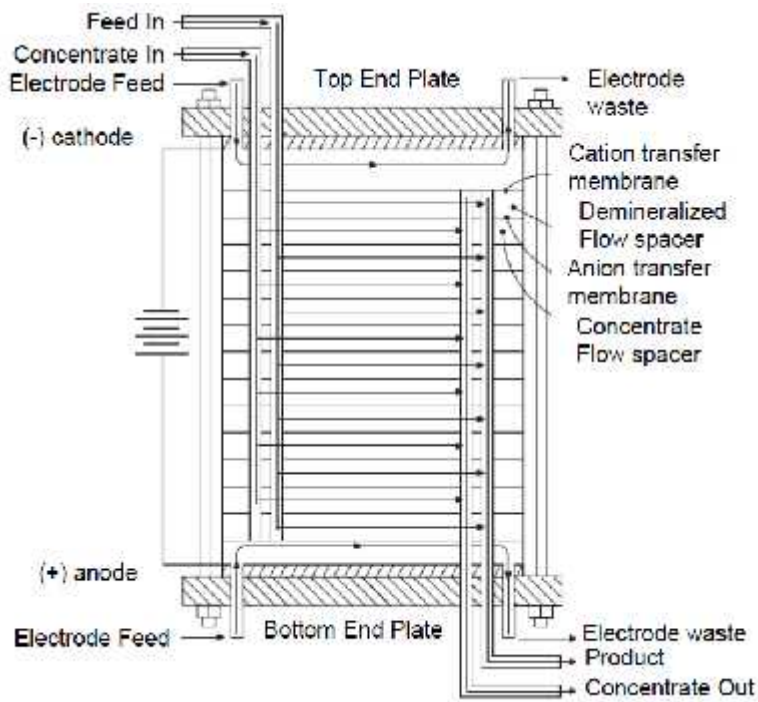
Jumlah ion yang akan disisihkan ditentukan oleh konfigurasi *stack* membran. Sebuah susunan membran diorientasikan pada posisi horisontal atau vertikal (Valero, *et al.*, 2011). Setiap *stack* yang dipasang memiliki dua elektroda dan kelompok pasangan sel. Jumlah pasangan sel yang diperlukan untuk mencapai kualitas air produk tertentu terutama ditentukan oleh kualitas sumber air, dan dapat merancang *stack* dengan lebih dari 600 pasang sel untuk aplikasi industri (Strathmann, 2004). Pasangan sel terdiri dari berikut ini :

- Membran permeabel anion
- *Spacer* air buangan
- Membran permeabel kation
- *Spacer* air produk

Pada Gambar 2.2, dapat dilihat aliran yang berbeda pada setiap *stack*. Berikut ini adalah penjelasan aliran pada Gambar 2.2:

1. Influen mengalir hanya melalui kompartemen demineralisasi, sedangkan aliran konsentrat mengalir hanya melalui kompartemen konsentrat.
2. Ketika influen mengalir di sepanjang membran, ion ditransfer secara elektrik melalui membran dari aliran demineralisasi ke aliran konsentrat.
3. Arus dari dua kompartemen elektroda tidak bercampur dengan aliran lainnya. Suatu degasifier menyalurkan gas reaksi dari aliran limbah elektroda.
4. Piringan atas dan bawah adalah blok baja yang menekan selaput dan *spacer* untuk mencegah kebocoran di dalam susunan.

Limbah dari kompartemen ini mungkin mengandung oksigen, hidrogen, dan gas klorin. Konsentrat dari aliran elektroda dialirkan ke sebuah degasifier untuk mengeluarkan dan melepaskan dengan aman setiap gas reaksi.

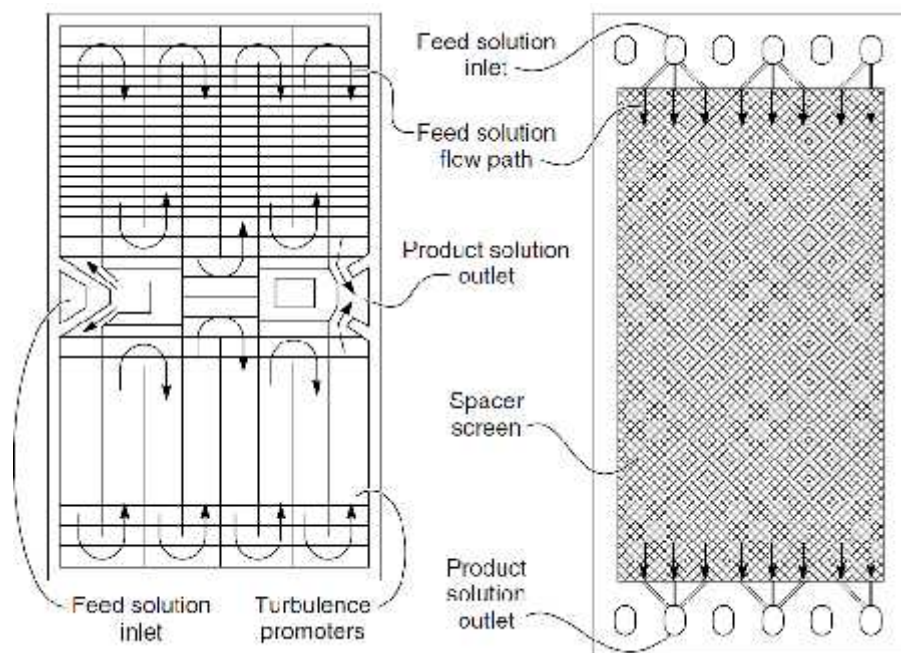


**Gambar 2.2** Proses Aliran Air Elektrokimia Teknologi Elektrodialisis  
(Ionics Inc., 1984)

Tipe pertama dari sistem ED komersial adalah sistem batch. Dalam sistem ED jenis ini, influen disirkulasikan kembali dari tangki penahan melalui spacer demineralisasi dari tumpukan membran tunggal dan kembali ke tangki penahan sampai kemurnian akhir diperoleh. Tingkat produksi tergantung pada konsentrasi mineral terlarut dalam influen dan pada tingkat demineralisasi yang dibutuhkan. Aliran konsentrat juga disirkulasikan untuk mengurangi volume air limbah, dan penambahan asam secara terus menerus diperlukan untuk mencegah scaling pada lapisan membran. Tipe kedua dari sistem yang tersedia secara komersial adalah ED tipe kontinu searah. Dalam jenis sistem ini, *stack* membran mengandung dua tahap secara seri; setiap tahap membantu demineralisasi air. Aliran demineralisasi membuat celah tunggal melalui susunan dan keluar sebagai air produk. Aliran

konsentrat sebagian didaur ulang untuk mengurangi volume air limbah dan disuntikkan dengan asam untuk mencegah scaling (Valero, *et al.*, 2004).

Menurut Noble dan Stern (1995), terdapat beberapa penyusunan sel elektrodialisis. Namun untuk penggunaan skala atau kapasitas besar adalah *sheet-flow* dan *path-flow*. *Sheet flow* adalah jenis sel elektrodialisis tipikal yang sering digunakan. Sel disusun dari beberapa membran yang terletak diantara elektroda sedemikian rupa agar menjaga larutan tetap terpisah. Membran tidak hanya diletakkan secara terpisah namun juga dilengkapi dengan adanya *manifold* sebagai celah tempat mengalirnya larutan pada kompartemen yang berbeda. Untuk jenis *path flow*, sel disusun dengan disain berliku-liku membentuk saluran panjang yang sempit sebagai tempat mengalirnya larutan. Tujuannya untuk mencapai waktu dapat diminimalkan.



**Gambar 2.3** Tipe Penyusunan Sel Elektrodialisis

(Baker, 2004)

#### **b. Membran**

Membran diproduksi dalam bentuk foil (kertas perak) yang terdiri dari partikel polimer halus dengan kelompok penukar ion yang dilapisi oleh matriks polimer. Impermeable terhadap air di bawah tekanan, membran diperkuat dengan serat sintesis yang memperbaiki sifat mekanik membran (AWWA, 1995). Menurut

Valero, *et al.* (2011), dua tipe membran penukar ion yang digunakan pada elektrodialisis sebagai berikut :

- Membran transfer kation yang merupakan membran konduktif elektrik yang hanya memungkinkan ion bermuatan positif melewatinya. Membran kation komersial umumnya terdiri dari polistiren ikatan silang yang telah disulfonasi untuk menghasilkan kelompok  $-SO_3H$  yang terikat pada polimer, dalam air kelompok ini mengionisasi menghasilkan ion berlawanan untuk bergerak ( $H^+$ ) dan muatan tetap ( $-SO_3^-$ ).
- Membran transfer anion, yang merupakan membran konduktif elektrik yang hanya memungkinkan ion bermuatan negatif untuk melewatinya. Biasanya, matriks membran memiliki muatan positif tetap dari kelompok amonium kuartener ( $-NR_3 + OH^-$ ) yang menolak ion positif.

Kedua jenis membran tersebut menunjukkan sifat umum: hambatan listrik rendah, tidak larut dalam larutan, semi kaku untuk kemudahan penanganan selama perakitan susunan, tahan terhadap perubahan pH dari 1 sampai 10, mengoperasikan suhu di atas  $46^\circ C$ , tahan terhadap pembengkakan osmotik, tahan lama dalam penggunaan, tahan terhadap fouling dan dapat dicuci dengan tangan.

Membran adalah permselektif (atau ion selektif) yang mengacu pada kemampuan mereka untuk membedakan antara ion yang berbeda untuk memungkinkan melewati atau permeasi melalui membran. Dalam pengertian ini membran dapat disesuaikan untuk menghambat pelepasan anion divalen atau kation, seperti sulfat, kalsium, dan magnesium. Sebagai contoh, beberapa membran menunjukkan permeasi yang baik atau nomor transport tinggi untuk anion monovalen, seperti  $Cl^-$  atau  $NO_3^-$ , namun memiliki nomor transport yang rendah dan menunjukkan tingkat permeasi yang sangat rendah untuk ion divalen atau trivalen, seperti  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ , atau anion serupa. Hal ini dicapai dengan merawat membran anion secara khusus, dan efeknya dapat dimanfaatkan untuk memisahkan berbagai ion. Spesifisitas relatif bervariasi, dengan membran anion monovalen yang menunjukkan kekhususan terbesar, misalnya rasio bilangan ion klorida terhadap sulfat (Xu, 2005).

Hal ini tergantung pada produsen biasanya masing-masing membran berdiameter 0,1 sampai 0,6 mm dan homogen atau heterogen, sesuai dengan cara koneksi kelompok muatan ke matriks atau struktur kimianya. Dalam kasus membran homogen, kelompok bermuatan terikat secara kimia dan untuk heterogen mereka secara fisik tercampur dengan matriks membran (Valero, *et al.*, 2011).

Beberapa membran yang digunakan untuk aplikasi proses elektrodialisis ditampilkan pada Tabel 2.2 dan untuk spesifikasi membran yang dipakai untuk penelitian ditampilkan pada lampiran.

**Tabel 2.2** Membran Penukar Ion Elektrodialisis

No.	Produsen	Merk	Bahan	Karakteristik
1	Tokuyama Soda	Neosepta	Styrene-divinyl benzene	Tahan untuk penggunaan kekuatan mekanis yang tinggi, hambatan listrik sedang
2	Asahi Glass	Selemion	Polystyrene-based	Hambatan listrik lemah
3	Ionic, Inc	Ionic, Inc	Heterogenous polystyrene-based/ acrylic fabric, with fixed sulfonate (cation-permeable) dan quarternary ammonium cations (anion-permeable)	Permukaan kasar, hambatan rendah, selektivitas tinggi, stabil secara kimiawi, tingkat fouling rendah
4	Dupont Co.	Nafion	Pefluorinated sulfuric acid polymer	Mudah dilalui oleh kation
5	Syborn	Ionac	Heterogenous resin-PVDF/fabric	Kekuatan mekanis tinggi
6	Membrane International, Inc	AMI-7001S/CMI-7000S	Gel polystyrene cross linked with divinylbenzene	Penggunaan air panas untuk sanitasi sistem kontrol mikroba, Permselektivitas yang tinggi dengan permeabilitas rendah, rentang yang lebar untuk ketahanan reaksi kimia, dan kestabilan suhu.

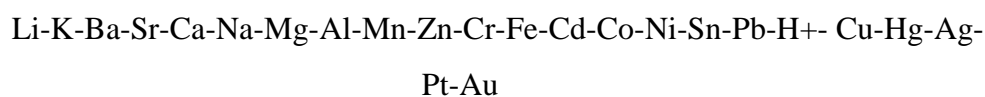
Sumber : Farrell, *et al.*, 2003

Suatu elektrodialisis tidak hanya hanya berdasarkan karakteristik membran yang digunakan namun juga berdasarkan beberapa proses dan peralatan yang dibutuhkan dalam parameter desain, seperti debit influen, sel elektrodialisis, dan jarak kompartemen pada sel (Noble dan Stern, 1995).

### **c. Elektroda**

Elektroda adalah konduktor yang digunakan untuk mengalirkan arus listrik dalam sel elektrolisis (Riyanto, 2013). Elektroda logam pada setiap ujung stack membran mengalirkan DC ke dalam stack. Kompartemen elektroda terdiri dari elektroda, spacer aliran - air elektroda, dan membran pengikat berat. Spacer elektroda lebih tebal dari spacer normal, yang meningkatkan kecepatan air untuk mencegah scaling. Spacer ini juga mencegah limbah elektroda memasuki jalur aliran utama stack (Ionics Inc., 1984).

Menurut Nindita (2016), Terdapat dua jenis elektroda, yaitu elektroda inert dan elektroda tidak inert. Elektroda inert adalah elektroda yang tidak ikut bereaksi sebagai katoda maupun anoda, sehingga yang mengalami proses reduksi dan oksidasi dalam elektrolisis adalah elektrolit. Contoh elektroda inert antara lain, karbon (C), dan Platina (Pt). Sedangkan elektroda tidak inert adalah elektroda yang ikut bereaksi dalam proses elektrolisis. Contoh elektroda tidak inert antara lain besi (Fe), aluminium (Al), tembaga (Cu), seng (Zn), perak (Ag), dan emas (Au). Elektroda memiliki kriteria cepat dan tidaknya tereduksi yang dapat dilihat pada deret volta berikut:

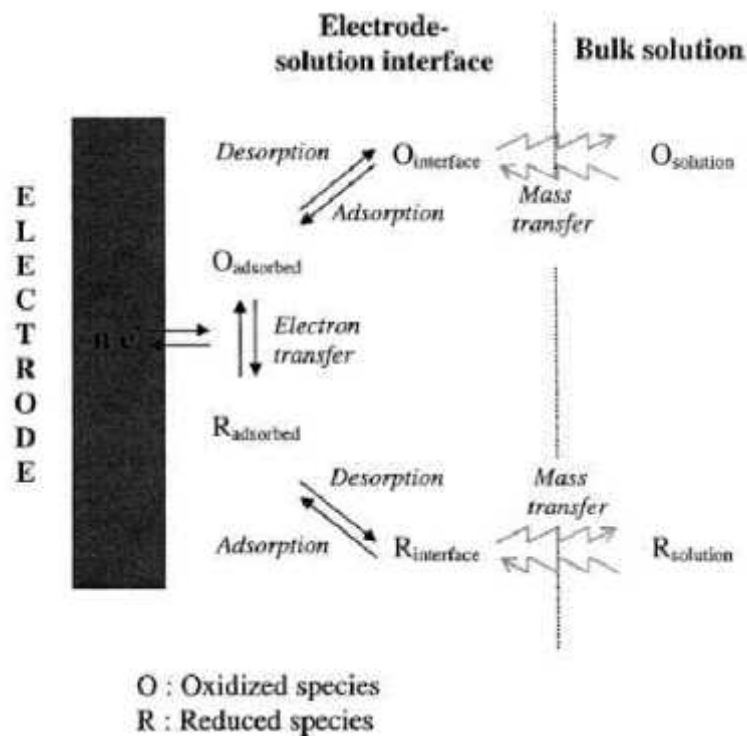


Semakin ke kiri nilai  $E^{\text{red}}$  nya semakin kecil yang berarti logam tersebut semakin sulit mengalami reduksi dan cenderung mengalami oksidasi. Begitu juga sebaliknya (Nindita, 2016).

Pada beberapa stack membran yang memiliki kapasitas besar, akan menggunakan titanium dan dilapisi platinum. Karena sifat korosif dari kompartemen anoda, elektroda biasanya terbuat dari titanium dan dilapisi dengan platinum. Masa penggunaan tergantung pada komposisi ion air sumber dan ampere yang diaplikasikan pada elektroda. Sejumlah besar klorida dalam air sumber dan

ampere tinggi mengurangi umur elektroda (AWWA, 1995). Pada penelitian Nindita (2016), menyebutkan bahwa untuk mengurangi sifat korosif pada anoda dapat dipasang anoda dari karbon.

Reaksi yang terjadi pada sisi elektroda. Proses kimiawi yang terjadi pada elektroda dapat dikelompokkan menjadi dua, yaitu proses faradaic dan non-faradaic. Proses faradic ditunjukkan oleh adanya transfer electron antara elektroda dengan fasa curah, yaitu proses oksidasi pada anoda dan proses reduksi pada katoda. Proses non-faradic mengacu pada mekanisme adsorpsi-desorpsi selama proses elektrolisis dan dapat mengubah-ubah struktur antarmuka larutan-elektroda (Wenten, *et al.*, 2014). Reaksi elektrokimia sederhana pada elektroda dapat dilihat pada Gambar 2.4.



**Gambar 2.4** Reaksi Kimiawi Elektroda

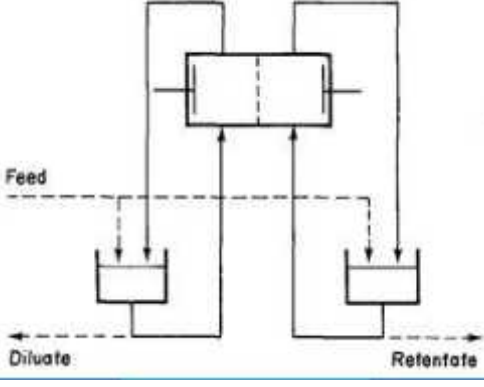
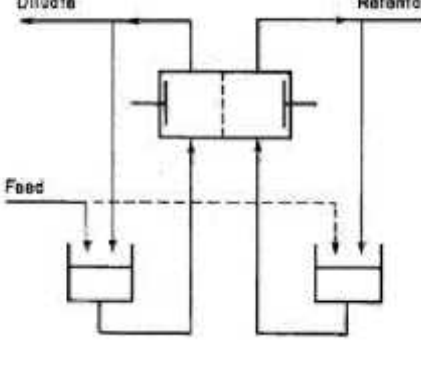
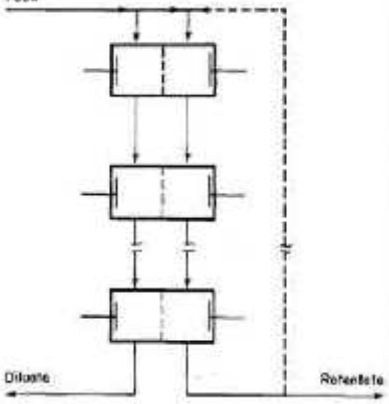
(Bazinet, 2005)

#### d. Konfigurasi Operasional

Elektrodialisis dapat dioperasikan dengan tiga konfigurasi pengaliran yang berbeda. Tiga cara operasi yaitu kontinyu, *batch*, dan *feed* dan *bleed*. Pada tabel

berikut ini adalah penjelasan keuntungan dari masing-masing konfigurasi operasional :

**Tabel 2.3** Konfigurasi Operasional Elektrodialisis

Gambaran Konfigurasi Operasional	Kelebihan dan Kekurangan
	<p><b>Batch</b> Mode operasi batch memiliki kapasitas kecil.</p> <p><b>Kelebihan :</b> laju demineralisasi tinggi dan tidak bergantung pada fluktuasi komposisi umpan.</p> <p><b>Kekurangan :</b> produksi tidak kontinyu, rancangan sistem kompleks yang berkaitan dengan penyimpanan (pengangkutan) umpan dan produk, kontrol, dan perpipaan internal.</p>
	<p><b>Feed dan Bleed</b> Mode operasi feed and bleed memiliki kapasitas menengah sampai besar.</p> <p><b>Kelebihan :</b> produksi kontinyu, mudah beradaptasi dengan fluktuasi debit dan komposisi <i>feed</i>, dan laju demineralisasi tinggi.</p> <p><b>Kekurangan :</b> Laju resirkulasi tinggi, konsumsi energi spesifik tinggi, dan rancangan sistem kompleks yang berkaitan dengan perpipaan.</p>
	<p><b>Kontinyu</b> Mode operasi kontinyu memiliki kapasitas besar.</p> <p><b>Kelebihan :</b> konsumsi energi spesifik rendah, biaya rendah untuk perpipaan, tangki penyimpan, dan kontrol.</p> <p><b>Kekurangan :</b> tidak mudah beradaptasi terhadap fluktuasi debit dan konsentrasi <i>feed</i>, laju demineralisasi dan debit saling berkaitan.</p>

Sumber : Wenten, *et al.*, 2014



## 2.4 Faktor-Faktor yang mempengaruhi Proses Elektrodialisis

Beberapa faktor yang mempengaruhi proses elektrodialisis, yaitu:

### a. Tegangan

Tegangan yang diterapkan secara signifikan mempengaruhi tingkat pemisahan dalam proses ED. Efeknya langsung pada pengangkutan ion, seperti yang ditunjukkan pada persamaan Nernst-Planck (Persamaan 2.1):

$$J_i = -D_i \left( \frac{dC_i}{dx} + z_i C_i \frac{F}{RT} \frac{d\phi}{dx} \right) + C_i V \dots\dots\dots (2.1)$$

Dimana  $J_i$ ,  $D_i$ ,  $C_i$ ,  $F$ ,  $R$ ,  $T$ ,  $z_i$ , dan  $V$  adalah fluks ion, koefisien difusi ion, konsentrasi ion, konstanta Faraday, konstanta gas molar, suhu, potensi listrik, valensi ion, kecepatan (Strathmann, 2004). Persamaan ini menunjukkan bahwa elektromigrasi ion dipengaruhi oleh muatan ion listrik, Koefisien difusi ion, suhu, voltase, dan konsentrasi ion (Karimi dan Ghassemi, 2016).

Karena mengaplikasikan tegangan yang lebih besar meningkatkan kerapatan arus, kenaikan voltase yang lebih tinggi meningkatkan fluks untuk semua ion, menghasilkan penurunan konsentrasi ion pada permukaan membran dan gradien konsentrasi yang lebih besar untuk setiap ion pada lapisan batas difusi, yang akhirnya mengakibatkan pembatasan kondisi arus (*limiting current*) pada tegangan yang lebih tinggi. Sejalan dengan ini, para peneliti telah sering melaporkan bahwa tegangan positif mempengaruhi jumlah pemindahan (Walker, 2010; Murray, *et al.*, 1996; Strathmann, 2004; Moon, *et al.*, 2004).

### b. pH

Bergantung pada kondisi tertentu, pH dapat mempengaruhi kinerja ED dengan mempengaruhi parameter penting seperti efisiensi arus, polarisasi konsentrasi, dan konsumsi energi. Secara umum, lingkungan asam dan pH rendah menghasilkan pelepasan anion, sedangkan lingkungan pH tinggi menyebabkan pelepasan kation. Efek ini dijelaskan oleh persaingan antara  $\text{OH}^-$  dan anion, dan antara  $\text{H}^+$  dan kation (Abou, *et al.*, 2012).

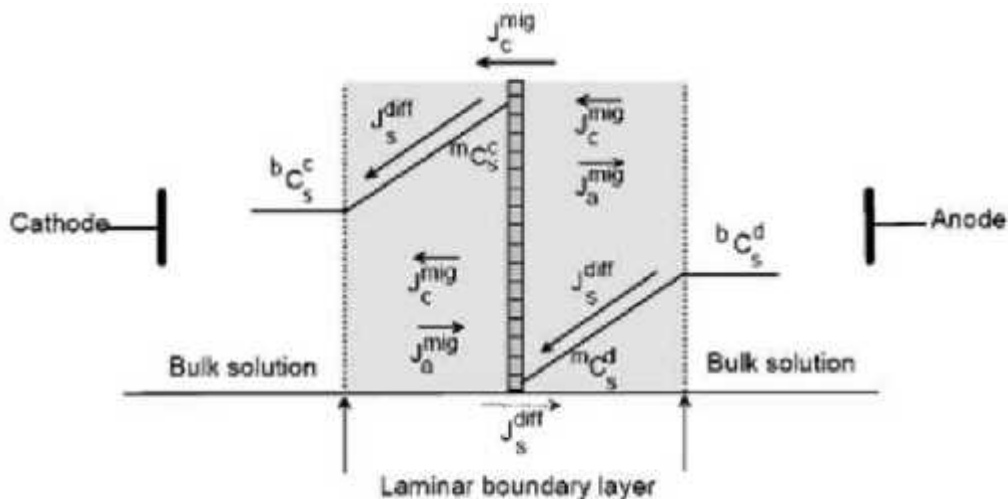
Pengaruh pH pada pemisahan ion  $\text{Pb}^{2+}$  dan  $\text{NO}_3^-$  diselidiki oleh Abou, *et al.* (2012), yang fokus pada bagaimana pH mempengaruhi efisiensi arus, polarisasi konsentrasi, dan konsumsi energi. Selain itu, para peneliti ini menunjukkan

bahwa variasi pH mempengaruhi distribusi ion  $\text{NO}_3^-$  dan  $\text{Pb}^{2+}$  pada permukaan membran karena persaingan antara fenomena pertukaran ion dan adsorpsi, sehingga mempengaruhi pengangkatan ion tersebut.

### c. Debit

Debit dapat mempengaruhi laju penyisihan ion dalam dua cara. Pertama, peningkatan kecepatan aliran dapat menurunkan ketebalan lapisan batas difusi, menghasilkan efek positif pada laju pemindahan ion. Kedua, peningkatan kecepatan aliran dapat menurunkan waktu tinggal ion di stack ED, yang menyebabkan efek negatif pada laju pemindahan ion. Penelitian dan teori telah dilemahkan tentang pengaruh mana yang dominan dan apakah debit yang meningkat memiliki efek positif atau keseluruhan bersifat negatif pada penghilangan ion (Karimi dan Ghassemi, 2016).

Secara teoritis, efek positif pada penyisihan ion dapat terjadi karena meningkatkan kecepatan meningkatkan pencampuran larutan, menurunkan ketebalan lapisan batas difusi (Dlugolecki, 2009; Dlugolecki, *et al.*, 2010; Choi, *et al.*, 2001; Tanaka, 2003; Tanaka, 2004), dan meningkatkan konsentrasi *dilute* pada permukaan membran (Moon, *et al.* 2004). Adapun lapisan batas difusi ditunjukkan pada gambar berikut :



**Gambar 2.5** Lapisan Batas Difusi dan Mekanisme Perpindahan Ion

(Strathmann, 2010)

Akibatnya, hambatan listrik pada lapisan batas akan menurun pada kerapatan arus yang lebih tinggi (Kim, *et al.*, 2012), yang menghasilkan tingkat penyisihan ion yang lebih tinggi. Fenomena ini dapat dijelaskan dengan menggunakan persamaan efisiensi sebagai berikut :

$$\eta = \frac{zFQ\Delta C_i}{IN_{cp}} \dots\dots\dots (2.2)$$

Dimana  $h$ ,  $z$ ,  $F$ ,  $Q$ ,  $\Delta C_i$ ,  $I$ , and  $N_{cp}$  adalah efisiensi arus, *ion charge*, konstanta faraday, debit, perbedaan konsentrasi ion yang diinginkan antara *feed* dan aliran *dilute*, arus listrik, dan sejumlah sel. Berdasarkan pada persamaan 2.2, maka peningkatan debit, efisiensi arus harus meningkat secara konsisten sehingga meningkatkan penyisihan ion (Karimi dan Ghassemi, 2016).

#### d. Suhu

Seiring kenaikan suhu pada *feed*, teori menunjukkan bahwa pemisahan ion meningkat karena efek suhu pada mobilitas ion dan hambatan listrik dari larutan. Persamaan Nernst-Einstein (Persamaan 2.3) menunjukkan bahwa mobilitas ion dan dengan demikian pemisahan ion meningkat dengan suhu yang lebih tinggi sebagai hasil dari difusivitas ion yang meningkat (Tanaka, 2003).

$$u_i = \frac{|z_i|FD_i}{RT} \dots\dots\dots (2.3)$$

Pada persamaan 2.3,  $U_i$ ,  $z_i$ ,  $F$ ,  $D_i$ ,  $R$ , dan  $T$  merupakan *ion mobility*, *ioni electrical charge*, konstanta faraday, koefisien difusi ion, konstanta molar gas molar, dan temperatur.

#### e. *Ion Exchange Membrane*

Terdapat dua jenis *ion exchange membrane* yang dapat diterapkan pada proses elektrodialisis yaitu *Cation Exchange Membrane* (CEM) dan *Anion Exchange Membrane* (AEM). CEM merupakan membran yang melewatkan ion positif sedangkan AEM merupakan membran yang melewatkan ion negatif. Keduanya memiliki hambatan listrik yang rendah, tidak larut dalam air, mudah

penggantiannya, tahan terhadap potensi penyumbatan, mudah dibersihkan, dan tahan terhadap fluktuasi pH. Membran ini selektif terhadap ion yang melaluinya, sehingga hanya ion-ion tertentu yang dapat lolos (Valero *et al.*, 2011).

#### **f. Komposisi Feed**

*Feed* dapat terdiri dari ion yang berbeda pada konsentrasi yang berbeda, dan perbedaan tersebut dapat sangat mempengaruhi kinerja sistem ED. Tingkat penyisihan masing-masing ion dan total penyisihan ion dalam proses ED sangat bergantung pada konsentrasi ion *feed* dan komposisi ion (Karimi dan Ghassemi, 2016).

### **2.5 Presipitasi Struvite**

Struvite, atau *magnesium ammonium phosphate hexahydrate* (MAP), adalah mineral yang sering mengendap dari air limbah selama pengolahan anaerobik ketika amonium, fosfat, dan ion magnesium dilepaskan. Endapan ini telah terlibat dalam penskalaan dari penukar panas dan perpipaan, endapan pengalengan makanan laut, dan pembentukan batu ginjal (Abdelrazig, *et al.*, 1988; Mohajit, *et al.*, 1989). Konsentrasi tinggi orthofosfat terlarut dan / atau ion amonia dan magnesium yang ada, maka terdapat potensi kuat untuk membentuk endapan dalam pengolahan biologis dari limbah peternakan babi (Maqueda, *et al.*, 1994; Webb dan Ho, 1991; Wrigley, *et al.*, 1992). Limbah peternakan unggas (Manninen, *et al.*, 1989), Limbah penyulingan anggur (Lowenthal, *et al.*, 1994), dan limbah padat dari proses penyisihan biologis fosfor (Fujimoto, *et al.*, 1991). Keuntungan dari presipitan yang lain yaitu struvite memiliki kandungan logam yang rendah dibandingkan dengan batuan fosfat yang ditimbang dan pasok ke industri pupuk (Driver, *et al.*, 1999).

Struvite adalah jenis pupuk *slow release* (lepas lambat) yang dapat memberikan sumber P jangka panjang untuk pertumbuhan tanaman daripada bentuk P yang mudah larut, sehingga lebih sesuai dengan keadaan tanaman untuk P pada musim tanam dan meningkatkan efisiensi penggunaannya (Withers *et al.* 2014). Rahman, *et al.* (2014) menambahkan bahwa struvite adalah pupuk fosfat, meskipun struvite mengandung sejumlah nitrogen dan magnesium yang signifikan.

Pengendapan struvite dapat terjadi apabila pada konsentrasi *equimolecular* (jumlah molekul yang sama) dari ion magnesium, amonium, dan fosfat padaa kondisi basa.



**Gambar 2.6** Pupuk Struvite dan Kristal Struvite dalam SEM  
(Anonim, 2012 dan Moussa, *et al.*, 2006)

## 2.6 Pembentukan Struvite

Kristal struvite adalah struktur kristal putih ortorombik yang terdiri dari magnesium, amonium, dan fosfat dalam konsentrasi molar yang sama (Lee, *et al.*, 2003). Berdasarkan Nelson, *et al.*, (2003), reaksi kimia dasar untuk membentuk struvite dinyatakan dalam persamaan berikut :



Beberapa faktor yang dibutuhkan untuk membentuk presipitasi struvite yang efektif yaitu semua ion konstituen harus berada pada atau di atas konsentrasi dan rasio molar yang sesuai, pH harus sesuai untuk memungkinkan terbentuknya larutan jenuh (*supersaturated*), energi pencampuran (*mixing*) harus memadai untuk mendorong pertumbuhan kristal (Nelson, *et al.*, 2003).

Nilai pH operasional dan rasio komponen telah diteliti oleh banyak peneliti, menghasilkan berbagai nilai dari 8,0 sampai 10,7 (Booker, *et al.*, 1999; Booram, *et al.*, 1975; Buchanan, *et al.*, 1994; Momberg and Oellermann, 1992; Ohlinger, *et al.*, 1998; Stumm and Morgan, 1996). Satu studi pada optimasi menunjukkan bahwa nilai pH harus lebih tinggi dari 8,5 dan kelebihan amonia (30 sampai 80 ppm) setelah reaksi membentuk struvite murni (Stratful, *et al.*, 2001), Sementara yang

lain menemukan bahwa pH mempengaruhi baik jumlah dan komposisi endapan dan jumlah magnesium yang berlebih menurunkan kemurnian struvite (Demeestere, *et al.*, 2001). Penelitian Bums, *et al.* (2001), memprediksi bahwa kinerja penyisihan fosfat optimal bila pH 9,0 dan rasio magnesium terhadap fosfor total adalah 1,6. Dalam penelitian serupa, rasio magnesium terhadap fosfor 1,3 dan nilai pH 8,5 adalah kondisi ideal untuk pembentukan struvite (Munch and Barr, 2001).

*Co-presipitat* dapat terbentuk selama pembentukan presipitasi struvite, hal tersebut dapat diidentifikasi berdasarkan nilai pKs ditunjukkan pada Tabel 2.4.

**Tabel 2.4** Senyawa Potensial dan Nilai Kelarutan Produk yang Terbentuk

Mineral	Reaksi	Stumm dan Morgan, 1981 pKs pada 25°C	JESS (Murray dan May, 1996) pKs pada 25°C	Mustovo, 2000 dan Celen <i>et.al</i> , 2007 pKs pada 25°C
<i>Struvite</i>	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ + \text{PO}_4^{3-} + 6\text{H}_2\text{O}$	12,6	13,16	13,2 ; 13
<i>Newberyite</i>	$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Mg}^{2+}$ $+ \text{HPO}_4^{3-} + 3\text{H}_2\text{O}$		5,8	5,8
<i>Bobierite</i>	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $3\text{Mg}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} + 8\text{H}_2\text{O}$		25,2	25,2
<i>Trimagnesium phosphate</i>	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ $3\text{Mg}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} + 22\text{H}_2\text{O}$			23,1

Sumber : Musvoto, *et al.*, 2000

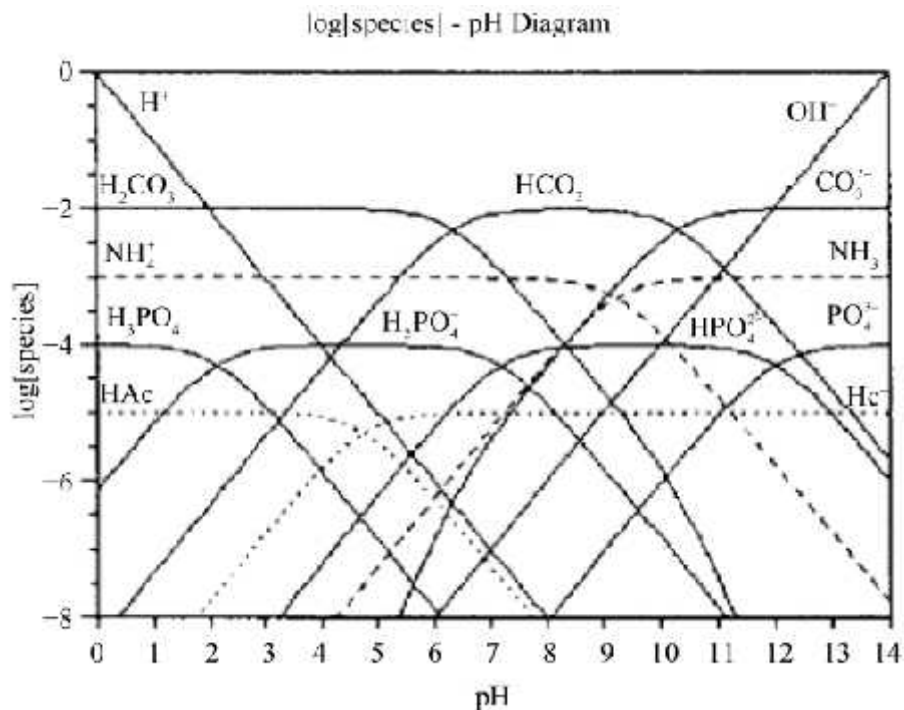
Hubungan hasil kali kelarutan atau nilai kelarutan dalam pengendapan struvite merupakan nilai penting untuk meramalkan reaksi pengendapan. Hasil kali kelarutan dalam keadaan sebenarnya merupakan nilai akhir yang dicapai oleh hasil kali ion ketika kesetimbangan tercapai antara fase padat dari garam yang hanya sedikit larut dalam larutan tersebut. Jika kondisi-kondisi adalah sedemikian, sehingga hasil kali ion berbeda dengan hasil kali kelarutan, maka tidak terjadi kesetimbangan. Terjadinya pengendapan apabila hasil kali ion lebih besar hasil kali kelarutan (Svehla, *et al.*, 1997).

## 2.7 Faktor-Faktor Pengendapan Struvite

### a. Derajat Keasaman (pH)

PH merupakan variabel penting yang perlu dikontrol agar bisa memaksimalkan produksi produk atau struvite. Banyak peneliti telah melaporkan bahwa kisaran pH untuk presipitasi MAP adalah 8 sampai 11 (Hao, *et al.*, 2008). Menurut Gambar 2.7 yang menunjukkan konsentrasi senyawa atau ion tergantung pada pH, nilai optimal pH sekitar 9,6 (El Diwani, *et al.*, 2007).

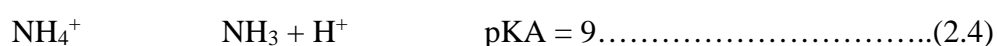
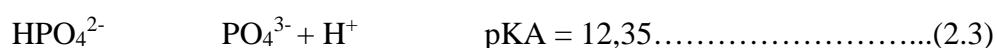
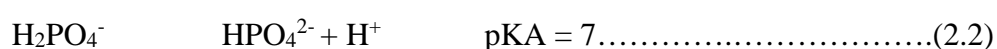
Secara kimiawi, pH dapat dikontrol dengan menggunakan larutan basa sebagai sodium hidroksida (NaOH). Tingkat penyisihan fosfor dan amonia tinggi dicapai pada pH tinggi (Stratful, *et al.*, 2001; Battistoni, *et al.*, 2001). NaOH umumnya digunakan untuk penyesuaian pH, namun penambahannya cepat meningkatkan nilai pH. Selain itu penambahan NaOH akan meningkatkan kejenuhan presipitasi magnesium lainnya, yaitu bobierite dan magnesite (Zeng dan Li, 2006). Alternatif penambahan NaOH adalah stripping process CO<sub>2</sub>. Williams (1999), telah menggunakan stripping CO<sub>2</sub> untuk elevasi pH.



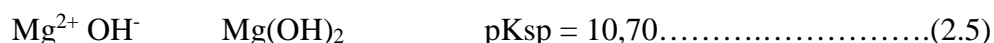
**Gambar 2.7** Konsentrasi Senyawa atau Ion dan pH

(El Diwani, *et al.*, 2007)

Presipitasi struvite adalah proses kimia-fisik yang dapat terjadi pada kisaran nilai pH yang dibatasi oleh spesiasi komponen struvite, seperti amonium dan fosfat. pKa ammonium kira-kira 9,24 (Morel dan Hering, 1993). Amonia akan mendominasi pada nilai pH di atas pKa. Konstanta Henry untuk amonia berkategori tinggi, kira-kira  $\log KH = 1,76 \text{ M / atm}$ , menunjukkan jumlah amonia yang signifikan akan menguap dan mengurangi pengendapan struvite. Bentuk  $\text{HPO}_4^{2-}$  dari senyawa asam fosfat akan mendominasi antara pKa<sub>2</sub> dari 7,20 dan pKa<sub>3</sub> dari 12,35 (Morel dan Hering, 1993). Sedangkan menurut Benjamin (2002) nilai pKa asam fosfat dan amonium dijelaskan melalui persamaan berikut ini :



Sedangkan, kelarutan magnesium sebagai berikut :



Kisaran pH yang diinginkan untuk presipitasi struvite idealnya antara nilai pH 7,20-9,24. Namun, Battistoni, *et al.*, (2000) melaporkan bahwa pengendapan struvite dalam kisaran pH 8-10; Hal ini sesuai dengan peneliti lain (Buchanan, *et al.*, 1994; Ohlinger, *et al.*, 1998). Kisaran pH ini tersedia untuk presipitasi struvite juga mencakup efek matriks aqueous dan ion yang mengganggu dalam larutan (Lin, 2012). Doyle, *et al.* (2002) telah merangkum nilai-nilai pH untuk kelarutan minimum struvite. Hal tersebut ditunjukkan pada Tabel 2.5.

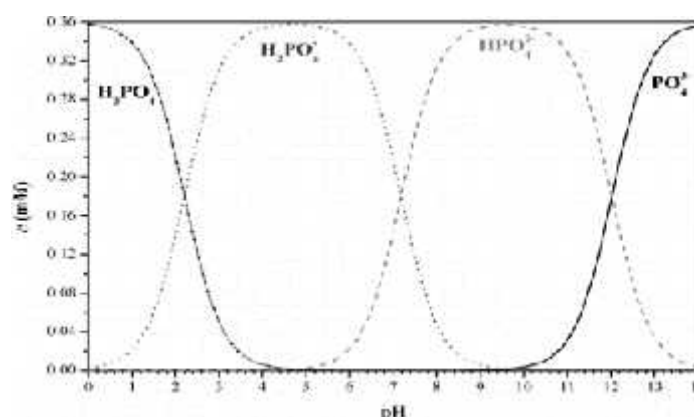
**Tabel 2.5** pH Kelarutan Minimum Struvite

Nilai pH	Referensi
9,0	(Buchanan, <i>et al.</i> , 1994)
8,0-10,6	(Momberg and Oellermann, 1992)
9-9,4	(Booker, <i>et al.</i> , 1999)
10,3	(Booram, <i>et al.</i> , 1975)
10,3	(Ohlinger, <i>et al.</i> , 1998)
10,7	(Stumm dan Morgan, 1970)
7,8	(Wang, <i>et al.</i> , 2005)

Sumber : Doyle *et al.*, 2002



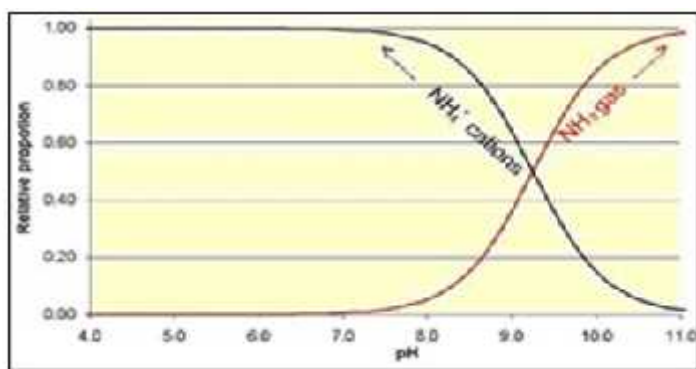
Menurut Ikhlas (2017), bahwa nilai pH tidak hanya berpengaruh pada pembentukan presipitasi struvite tetapi juga kesetimbangan untuk fosfat dan amonium. Nilai fosfat di dalam perairan berada juga dapat menjadi sebuah acuan untuk mengetahui kesetimbangan fosfat akibat nilai pH. Fosfat dalam perairan berada dalam bentuk  $\text{HPO}_4^{2-}$  dan  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , pada kisaran pH 5-9 untuk  $\text{PO}_4^{3-}$  pH di atas 10 (Ikhlas, 2017). Diagram untuk mengetahui kesetimbangan fosfat akibat nilai pH ditampilkan pada Gambar 2.8.



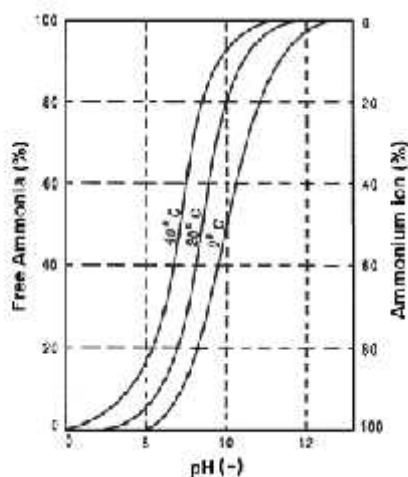
**Gambar 2.8** Kesetimbangan Fosfat sebagai Fungsi pH  
(Eliaz dan Shridar, 2008)

Untuk kesetimbangan amonium akibat pengaruh pH, berdasarkan Chimenoa, *et al.* (2006) menyatakan bahwa kesetimbangan amonium akan berubah akibat dari semakin tingginya pH sehingga fase amonium berubah menjadi amonia *aqueous* ( $\text{NH}_3(\text{aq})$ ) yang bersifat volatil. Hal tersebut dapat dilihat pada Gambar 2.9. Hubungan kesetimbangan amonium yang lain dapat ditinjau dari pH, gas (udara), dan temperatur (suhu) dengan konsentrasi amonium, yaitu amonium hidroksida yang ada pada air limbah akan mengalami reaksi kesetimbangan dengan berubah menjadi amonia. Hal tersebut dikarenakan adanya pengaruh pH, gas, dan suhu yang digambarkan melalui grafik dibawah ini Gambar 2.10. Adapun reaksi kesetimbangan dari amonium dan amonia adalah sebagai berikut :





**Gambar 2.9** Kestimbangan Amonium sebagai Fungsi pH  
(Eliaz dan Shridar, 2008)



**Gambar 2.10** Fraksi Amonia Bebas sebagai Fungsi Suhu dan pH  
(Culp dan Culp., 1971)

## b. Rasio Molar

Faktor lain pembentuk struvite yaitu rasio molar. Komponen ion rasio molar memiliki pengaruh yang besar terhadap komposisi dari presipitasi (Wang, *et al.*, 2005). Penelitian sebelumnya mengungkapkan bahwa kelebihan stoikiometri amonium (30-80 ppm) akan membantu mendorong reaksi membentuk struvite yang relatif murni (Stratful, *et al.*, 2001), ketika kelebihan magnesium akan menurunkan kemurnian struvite (Demeestereet, *et al.*, 2001). Penelitian terbaru memprediksi penyisihan fosfat sangat optimal bila rasio molar magnesium terhadap fosfor total

adalah 1,6 (Bums, *et al.*, 2001). Dalam penelitian serupa, rasio magnesium terhadap fosfor 1,3 adalah kondisi ideal untuk pembentukan struvite (Munch and Barr 2001).

Beberapa rasio molar dan efisiensi penyisihan amonium dan fosfat yang telah diteliti oleh Kim, *et al.*, (2016) ditampilkan dalam Tabel 2.6.

**Tabel 2.6** Rasio Molar dari  $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ,  $PO_4^{3-}$  untuk Penyisihan Amonium dan Fosfat

$NH_4^+$	$Mg^{2+}$	$PO_4^{3-}$	Penyisihan (%) $NH_4^+$	Penyisihan (%) $PO_4^{3-}$
1	1	1	86,9	97,1
		1,1	88,7	88,2
		1,2	88,4	83,4
		1,3	90,4	76,4
		1,5	91,2	70,3
		2	83,8	61,1
	1,1	1	88,8	99,2
		1,1	92,7	96,9
		1,2	93,6	89,4
	1,2	1	87,5	99,8
		1,1	94,5	98,9
		1,2	95,8	95,9
	1,3	1	87,4	99,4
		1,3	98,6	98,2
		1,5	97,6	41,8
		2	95,4	78,3
	1,5	1	92,3	99,9
		1,3	98,4	99,3
		1,5	98,3	95,3
		2	97,7	93,9
	2	1	89,9	99,5
		1,3	98,1	99,4
		1,5	98,7	99,4
		2	99,0	95,0

Sumber : Kim, *et al.*, 2016

## 2.8 Penelitian Terdahulu

Penelitian yang telah dilakukan mengenai *recovery* fosfat dan amonium dari air limbah industri pupuk menggunakan proses elektrodialisis dan pengendapan struvite, yaitu sebagai berikut :

**Tabel 2.7** Penelitian Terdahulu

No.	Peneliti	Penelitian	Kondisi Penelitian	Hasil Penelitian
<b>Elektrodialisis</b>				
1.	Pronk, <i>et al.</i> , 2006	<i>Recovery</i> urin dengan kandungan amonium, fosfat, dan potasium. Pengolahan dilakukan dengan ED dilengkapi membran penukar ion.	Aplikasi kerapatan arus ( <i>current density</i> ) : 22,5 mA/cm <sup>2</sup> Efisiensi arus : 50%	<i>Concentration factors</i> : ammonia (2,9), potassium (3,1), fosfat (2,7).
2.	Mondor, <i>et al.</i> , 2008; Mondor, <i>et al.</i> , 2009	<i>Recovery</i> Amonium dari air limbah peternakan babi. Pengolahan dilakukan dengan ED dilengkapi membran penukar ion.	Aplikasi kerapatan arus ( <i>current density</i> ) : 2,7 A/cm <sup>2</sup> Efisiensi arus : 77,9 %	<i>Concentration factors</i> : amonium (5,3).
3.	Ippersiel, <i>et al.</i> , 2012	<i>Recovery</i> nitrogen dan amonia dari air limbah peternakan babi. Pengolahan dilakukan dengan ED dikonfigurasi pada <i>air stripping</i> .	Pengoperasian optimum dilakukan pada tegangan 17,5 V, variasi pH 8,2-8,5, luas membran 220 cm <sup>2</sup> , Efisiensi arus : 71%	Penyisihan <i>total ammonia nitrogen</i> (TAN) 96,5%.
4.	Zhang, <i>et al.</i> , 2013	<i>Recovery</i> dan pemisahan fosfat dari air limbah perkotaan. Pengolahan dilakukan dengan ED dilengkapi	Aplikasi kerapatan arus ( <i>current density</i> ): 31,25 A/cm <sup>2</sup> Efisiensi arus : 72%	<i>Concentration factors</i> : fosfat (6,5).

No.	Peneliti	Penelitian	Kondisi Penelitian	Hasil Penelitian
		membran penukar ion.	Konsumsi energi: 16,7 kWh/(kg $\text{PO}_4^{3-}$ )	
5.	Wang, <i>et al.</i> , 2013	<i>Recovery</i> fosfat dari air limbah sintetik. Pengolahan dilakukan dengan ED dilengkapi membran bipolar.	Aplikasi kerapatan arus ( <i>current density</i> ) : 50 mA/cm <sup>2</sup> Efisiensi arus: 75% Konsumsi energi: 29,3 kWh/(kg $\text{H}_3\text{PO}_4$ )	<i>Concentration factors</i> : fosfat (16), produksi asam fosfor ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 0,075 mol/L.
6.	Wang, <i>et al.</i> , 2013	<i>Recovery</i> fosfat dari air limbah sintetik. Pengolahan dilakukan dengan ED dilengkapi membran penukar ion.	Aplikasi kerapatan arus ( <i>current density</i> ) : 71,5 mA/cm <sup>2</sup>	<i>Concentration factors</i> : fosfat (4,2).
7.	Wang, <i>et al.</i> , 2015	<i>Recovery</i> amonium dan fosfat dari air limbah <i>anaerobic digester</i> . Pengolahan dilakukan dengan ED yang dikonfigurasi pada reaktor struvite.	Pengoperasian dilakukan secara kontinyu, luas membran 80 cm <sup>2</sup> dan variasi kuat arus 0-2 A, waktu pengoperasian 20 menit, debit 40 ml/min.	Penyisihan fosfat sebesar 86,1 %- 94,4%, dan kuat arus optimum 1,4 A.
<b>Pengendapan Struvite</b>				
1.	Wang, <i>et al.</i> , 2005	Presipitasi struvite yang berasal dari air limbah peternakan.	Aplikasi optimum diterapkan pada rasio molar $[\text{Ca}^{2+}] : [\text{Mg}^{2+}] : [\text{PO}_4^{3-}] : [\text{NH}_4^+]$ 0,5:2:1:1, pH 7,8, 8,7, dan 9,2	Pada pH 8,7 menghasilkan struvite murni 85%
2.	Diwani, <i>et al.</i> , 2007	Presipitasi struvite yang berasal dari	Aplikasi optimum pada pH 9,6 dan rasi	Efisiensi penyisihan amonium sebesar 91%

No.	Peneliti	Penelitian	Kondisi Penelitian	Hasil Penelitian
		air limbah industri.	molar $[Mg^{2+}]$ : $[PO_4^{3-}]$ : $\{NH_4^+\}$ 1,06:1:0,6	
3.	Yetilmezsoy, <i>et al.</i> , 2009	Presipitas struvite berasal dari air limbah berasal dari industri pupuk.	Aplikasi optimum pada pH 9 dan rasi molar $[Mg^{2+}]$ : $[PO_4^{3-}]$ : $\{NH_4^+\}$ 1:1:1	Efisiensi penyisihan amonium 85,4%.
4.	Warmadewanthi dan Liu, 2009	Presipitas struvite berasal dari air limbah semikonduktor.	Aplikasi optimum pada rasio molar $[Mg^{2+}]$ : $[NH_4^+]$ : $[PO_4^{3-}]$ 2,5:15:1, pH 9 dan kecepatan pengadukan 200 rpm	Efisiensi penyisihan amonium 33,5% dan fosfat 92,5%.
5.	Pratama, 2015	Presipitas struvite berasal dari air limbah industri pupuk.	Aplikasi optimum pada rasio molar $[Mg^{2+}]$ : $[NH_4^+]$ : $[PO_4^{3-}]$ 2:1:1 dan pH 8,5	Efisiensi penyisihan amonium 30,74% dan fosfat 99,75%.
6.	Kim, <i>et al.</i> , 2016	Presipitas struvite berasal dari air limbah peternakan babi.	Aplikasi optimum pada rasio molar $[Mg^{2+}]$ : $[NH_4^+]$ : $[PO_4^{3-}]$ 1,2:1:1 dan pH 8-10	Penyisihan tertinggi dari fosfat didapatkan pada pH 8-9 dan untuk penyisihan tertinggi amonium didapatkan pada pH 9-10.
7.	Ikhlas dan Warmadewanthi, 2017	Presipitasi struvite berasal dari air limbah industri pupuk.	Aplikasi optimum pada rasio molar $[Mg^{2+}]$ : $[NH_4^+]$ : $[PO_4^{3-}]$ 3:1:1 dan pH 9, pengadukan 158 rpm, dan menggunakan $MgCl_2$ sebagai presipitan.	Efisiensi penyisihan amonium 99% dan fosfat 99%.

## 2.9 Aplikasi *Phreeqc*

*Phreeqc* adalah aplikasi gratis yang digunakan untuk perhitungan geokimia. Aplikasi ini menyediakan pilihan-pilihan menu yang memungkinkan para peneliti dan praktisi untuk menyelesaikan permasalahan-permasalahan dalam reaksi geokimia. Pengguna dapat mengontrol konsentrasi larutan dan kinetik reaksi kimia menggunakan aplikasi ini. Selain itu, telah dikembangkan penggunaan grafik di dalam aplikasi ini, sehingga mempermudah permodelan reaksi-reaksi geokimia (Lucia dan Kuhn, 2013). Model fenomenologis *Phreeqc*, didasarkan pada hukum *mass action* dan membutuhkan kumpulan parameter yang menggambarkan titik kesetimbangan reaksi, dan tambahan parameter untuk perhitungan dari aktivitas untuk mengikuti model Debye-Huckel atau Pitzer (Pitzer, 1972).

Pada awalnya, *Phreeqc* digunakan untuk memodelkan spesi-spesi magnesium fosfat. Model ini dikembangkan oleh US Geological Survey untuk mengakses kesetimbangan spesi kimia di dalam larutan. Keuntungan dari penggunaan aplikasi ini adalah penggunaannya dapat membuat database termodinamika sendiri. Hal ini memungkinkan pengguna untuk menentukan hasil kali kelarutan ( $K_{sp}$ ), entalpi, dan koefisien stokiometri dari senyawa-senyawa yang berfase solid (Warmadewanthi dan Liu, 2009).

*“Halaman ini Sengaja Dikosongkan”*



## **BAB 3**

### **METODE PENELITIAN**

Dalam melakukan penelitian ini yang bertujuan untuk *recovery* fosfat dan amonium dari air limbah industri pupuk menggunakan proses elektrodialisis dan pengendapan struvite. Variasi yang diuji dan diperlukan untuk memperoleh kondisi yang efektif pada penelitian ini yaitu pH dan massa fosfat pada reaktor elektrodialisis serta variasi rasio molar pada pengendapan struvite dengan aplikasi *Phreeqc*.

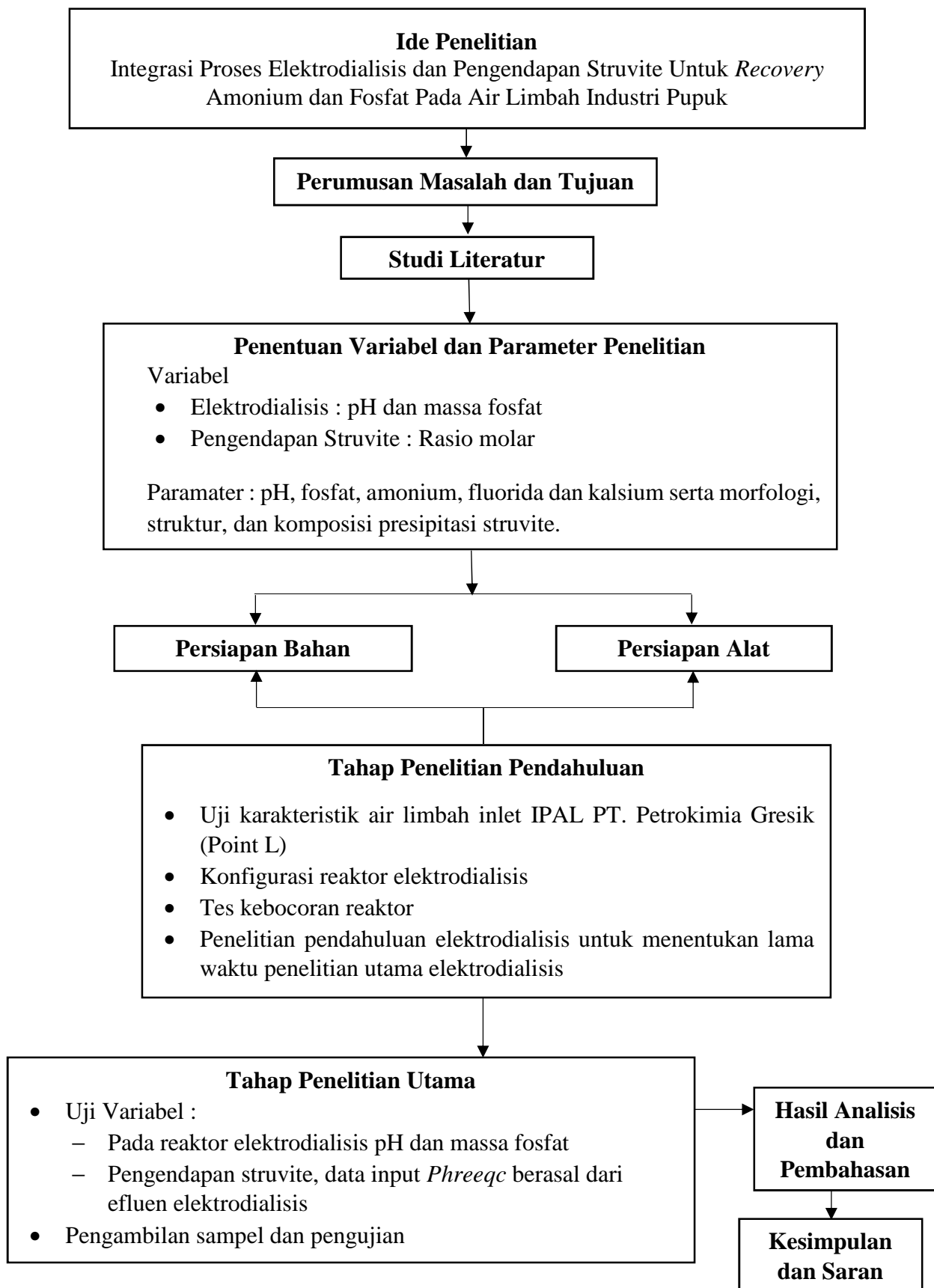
Metode penelitian ini dibuat dengan tujuan mempermudah pelaksanaan penelitian yang berisi alur rancangan penelitian. Metode penelitian dilakukan agar tujuan dari penelitian tercapai.

#### **3.1 Kerangka Penelitian**

Perencanaan penelitian yang akan dilakukan disusun dalam bentuk kerangka penelitian. Kerangka penelitian diawali dengan perumusan ide penelitian sampai dengan penarikan kesimpulan. Secara garis besar penelitian yang akan dilakukan yaitu *recovery* fosfat dan amonium dari air limbah PT. Petrokimia dengan metode elektrodialisis dan pengendapan struvite dengan menambahkan ion magnesium. Adapun bagan alir penelitian ditampilkan pada

#### **3.2 Ide Penelitian**

Ide penelitian ini adalah *recovery* (pemulihan kembali) air limbah PT. Petrokimia yang mengandung fosfat dan amonium. *Recovery* bertujuan untuk mencegah pencemaran yang disebabkan oleh kualitas efluen air limbah dengan karakteristik amonium dan fosfat yang tinggi. Apabila efluen limbah tidak diolah dengan baik maka akan mengakibatkan eutrofikasi dan kematian pada biota bila dibuang pada badan air (Nindita, 2016 dan Saifuddin, 2006). Metode pengolahan air limbah yaitu elektrodialisis yang bertujuan *recovery* fosfat dan amonium serta hasil dari pengolahan elektrodialisis dimanfaatkan untuk pengendapan struvite. Sehingga perlu adanya penelitian terkait untuk mengetahui kondisi optimum dari penelitian, adapun variabel penelitian adalah pH dan massa fosfat elektrodialisis serta variasi rasio molar pengendapan struvite dari aplikasi *Phreeqc*.



**Gambar 3.1** Bagan Alir Penelitian

### 3.3 Perumusan Masalah dan Tujuan

Perumusan masalah dan tujuan pada penelitian ini berdasarkan ide dan latar belakang penelitian. Rumusan masalah yang didapatkan sebagai berikut:

1. Bagaimana pengaruh pH pada kinerja elektrodialisis terhadap *recovery* amonium dan fosfat serta penyisihan fluorida dan kalsium ?
2. Bagaimana pengaruh massa fosfat (*Phosphate mass*) pada kinerja elektrodialisis terhadap *recovery* amonium dan fosfat serta penyisihan fluorida dan kalsium ?
3. Berapakah rasio molar  $[Mg^{2+}] : [NH_4^+] : [PO_4^{3-}]$  yang optimum dengan menggunakan *Phreeqc interactive* untuk pengendapan struvite menggunakan hasil efluen elektrodialisis ?

Berdasarkan penjelasan rumusan masalah, maka tujuan penelitian dalam penelitian ini sebagai berikut :

1. Mengkaji pengaruh pH terhadap kinerja elektrodialisis untuk *recovery* amonium dan fosfat serta menyisihkan fluorida dan kalsium.
2. Mengkaji pengaruh massa fosfat (*phosphate mass*) terhadap kinerja elektrodialisis untuk *recovery* amonium dan fosfat serta menyisihkan fluorida dan kalsium.
3. Menentukan rasio molar  $[Mg^{2+}] : [NH_4^+] : [PO_4^{3-}]$  yang optimum dengan menggunakan *Phreeqc interactive* untuk pengendapan struvite menggunakan hasil efluen elektrodialisis.

### 3.4 Studi Literatur

Studi literatur sangat dibutuhkan untuk mendukung penelitian yang lebih mendalam terkait proses penyisihan fosfat dan amonium pada metode elektrodialisis dan pembentukan struvite. Literatur yang digunakan dalam penelitian ini berupa jurnal, buku, peraturan perundangan, dan hasil penelitian terdahulu yang berkaitan dengan elektrodialisis dan pengendapan struvite. Studi literatur yang dibutuhkan memiliki keterkaitan dengan ide penelitian, berikut ini lebih detail penjelasan studi literatur :

- Air limbah PT. Petrokimia

- Disain penyusunan Elektrodialisis
- Proses elektrodialisis
- Faktor yang mempengaruhi proses elektrodialisis
- Pengendapan struvite
- Faktor yang mempengaruhi pengendapan struvite
- Pemodelan *Phreeqc*
- Penelitian terdahulu dengan proses elektrodialisis dan pengendapan struvite

### 3.5 Penentuan Variabel dan Parameter Penelitian

Penentuan variabel dalam penelitian ini terdiri atas variabel bebas dan variabel terikat. Penelitian ini dilakukan dengan metode elektrodialisis sehingga operasional reaktor berjalan secara *continue* dan waktu operasional dari reaktor adalah 1 hari. Untuk penjelasan lengkap variabel dalam penelitian ini sebagai berikut :

#### 3.5.1. Variabel Bebas

Variabel bebas pada penelitian ini dikategorikan menjadi dua yaitu pada waktu operasional reaktor elektrodialisis dan pengendapan struvite.

##### a. Elektrodialisis

Pada penelitian yang pertama ini variabel yang diujikan yaitu pH dan massa fosfat. Faktor yang mempengaruhi dari pergerakan ion adalah kondisi dari penelitian, dalam hal ini yaitu kondisi dari pH (Dziubakiewicz dan Buszewski, 2013; Vitková, *et al.*, 2010; Ippersiel, *et al.*, 2012). Pada penelitian Ippersiel, *et al.* (2011), menyatakan bahwa variasi pH air limbah peternakan babi yang memiliki nilai optimum untuk elektromigrasi  $\text{NH}_4^+$  adalah 8,2-8,5. Sedangkan menurut Zhang, *et al.* (2013) dan Zhang, *et al.* (2009), variasi pH untuk *running* reaktor elektrodialisis air limbah dengan kandungan fosfat adalah 9, hal tersebut mengindikasikan peningkatan kinerja membran terhadap elektromigrasi multivalent fosfat. Oleh karena hal tersebut, maka penelitian ini dilakukan dengan variasi pH sebesar 7,5, 8, 8,5, dan 9.

Faktor lain yang berpengaruh pada metode elektrodialisis adalah parameter operasional salah satunya massa fosfat. Fosfat yang diberikan dalam penelitian ini berasal dari konsentrasi dan volume yang diperhitungkan guna mengetahui massa yang terkandung di dalam air limbah. Pada parameter operasional konsentrasi (ion) memiliki pengaruh positif terhadap laju penyisihan ion dan total penyisihan ion (Karimi dan Ghassemi, 2016). Menurut Banasiak, *et al.* (2007), menyatakan bahwa konsentrasi awal NaCl mempengaruhi kinerja, dalam hal ini adalah peningkatan laju penyisihan pada konsentrasi awal yang tinggi. Konsentrasi ion yang tersisihkan di dalam aliran *dilute* diharapkan ter-*recovery* pada konsentrat atau filtrat. Variasi massa fosfat didapatkan selama *running* (lama waktu), sehingga massa fosfat pada penelitian ini sebesar 10 – 20, 20 – 50, dan 50 – 80 g.

#### b. Pengendapan Struvite

Beberapa faktor yang mempengaruhi pembentukan presipitasi struvite adalah pH, pengadukan, dan ion komponen rasio molar. Variasi yang dilakukan untuk pengendapan pada penelitian ini adalah rasio molar dengan bantuan aplikasi *Phreeqc*. *Phreeqc* adalah aplikasi gratis yang digunakan untuk perhitungan geokimia. Aplikasi ini menyediakan pilihan-pilihan menu yang memungkinkan para peneliti dan praktisi untuk menyelesaikan permasalahan-permasalahan dalam reaksi geokimia. *User* dapat mengontrol konsentrasi larutan dan kinetik reaksi kimia menggunakan aplikasi ini. Selain itu, telah dikembangkan penggunaan grafik di dalam aplikasi ini, sehingga mempermudah permodelan reaksi-reaksi geokimia (Lucia dan Kuhn, 2013).

Aplikasi ini digunakan untuk memudahkan pemilihan rasio molar yang memiliki hasil optimum pada pH air limbah hasil proses elektrodialisis untuk pengendapan struvite. Hasil optimum yang dihasilkan aplikasi *Phreeqc* akan digunakan 3 variasi yang memiliki hasil yang paling optimum. Penentuan prediksi variasi rasio molar akan dijelaskan pada variabel terikat. Setelah diketahui variasi rasio molar yang paling optimum maka penambahan ion magnesium akan menggunakan presipitat  $MgCl_2$ .

### 3.5.2. Variabel Kontrol

Variabel kontrol yang digunakan dalam penelitian ini berdasarkan penelitian terdahulu oleh Nindita (2016). Berikut ini adalah variabel kontrol dalam penelitian ini :

- Kuat arus yang digunakan yaitu 0,75 A
- Luas permukaan Membran yang dipakai 200 cm<sup>2</sup>
- Elektroda yang dipakai untuk anoda adalah karbon dan katoda adalah *stainless steel*.
- Kecepatan dan lama waktu pengadukan pada saat pembentukan struvite berdasarkan penelitian dari Fitriana (2016) dan Ikhlas (2017), yaitu 158 rpm dan lama waktu pengadukan 60 menit.
- Variasi pH struvite untuk *Phreeqc* diambil dari pH proses elektrodialisis.

### 3.5.3. Variabel Terikat

Variabel terikat dalam penelitian ini ada bagi menjadi dua bagian penelitian, yaitu :

- Elektrodialisis

Berdasarkan variabel yang telah dijabarkan pada variabel bebas, maka variabel terikat dalam penelitian ini dijabarkan pada Tabel 3.1.

**Tabel 3.1** Variabel Terikat Elektrodialisis

Derajat Keasaman (pH) (A)	Massa Fosfat g (B)		
	10-20	20-50	50-80
7,5	A1B1	A2B2	A3B3
8	A4B4	A5B5	A6B6
8.5	A7B7	A8B8	A9B9
9	A10B10	A11B11	A12B12

Paramater yang diukur yaitu pH, residual *dilute* dan *concentrate* fosfat dan amonium, residual fluorida dan kalsium.

- Pengendapan Struvite

Variabel yang digunakan pada pengendapan struvite yaitu rasio molar  $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ . Penentuan prediksi menggunakan aplikasi *Phreeqc* berdasarkan hasil optimum efluen dari reaktor elektrodialisis. Prediksi variasi rasio molar dengan cara memasukkan data pH dan karakteristik efluen optimum yang

berasal dari reaktor elektrodialisis. Nilai variasi pH minimum berdasarkan rangkuman Doyle, *et al.* (2002) yaitu berkisar 7,8-10. Data tersebut diinput ke dalam *Phreeqc* kemudian diambil 3 variasi hasil optimum nilai rasio molar sebagai variabelnya.

**Tabel 3.2** Variabel Terikat Pembentukan Struvite

Derajat Keasaman (pH) (C)	Rasio Molar $[\text{Mg}^{2+}] : [\text{NH}_4^+] : [\text{PO}_4^{3-}]$	
	(D)	(E)
8,5	C1D1	C1E1
8,5	C2D2	C2E2
8,5	C3D3	C3E3

Parameter yang diukur yaitu residual fosfat, residual amonium, morfologi, struktur, dan komposisi presipitasi struvite.

### 3.6 Persiapan Penelitian

#### 3.6.1 Persiapan Alat dan Instrumen

Persiapan alat untuk penelitian ini sebagai berikut :

- Reaktor Elektrodialisis

Reaktor yang disiapkan yaitu dua reaktor yang dipasang secara seri dengan dimensi sebesar 20 cm x 10 cm x 2 cm. Satu reaktor tersebut terdiri atas 3 kompartemen, sehingga total kompartemen dalam dua reaktor yang dipasang seri maka akan terdiri atas 6 kompartemen. Operasional penelitian dilakukan secara sistem kontinyu. Gambar reaktor ditampilkan pada Gambar 3.2. Adapun perhitungan kapasitas reaktor sebagai berikut :

$$V = 20 \text{ cm} \times 10 \text{ cm} \times 2 \text{ cm} \text{ (satu kompartemen)}$$

$$V = 400 \text{ cm}^3 = 0,4 \text{ L} \quad 0,5 \text{ L}$$

Untuk 1 reaktor terdiri atas 3 kompartemen (2 Kompartemen terisi 1 L air limbah dan 1 kompartemen 0,5 L aquabidest), maka apabila dengan 2 reaktor elektrodialisis yang diseri sehingga total kapasitas reaktor 3 L (2 liter air limbah dan 1 liter aquabidest). Pada konfigurasi tersebut akan mengalir air limbah dari *feed tank* menuju reaktor 1. Reaktor 1

bertujuan merecovery fosfat dan amonium yang ada pada air limbah yang berasal dari *feed tank*. Proses pengolahan air limbah dilanjutkan dengan mengalirkan air limbah hasil olahan reaktor 1 menuju reaktor 2. Hasil *recovery* fosfat dan amonium ditangkap pada kompartemen konsentrat.

- Membran

Membran yang digunakan adalah cation exchange membrane (CEM/+) dengan tipe CMI 7000S dan anion exchange membran (AEM/-) dengan tipe AMI 7001S. Dimensi efektif membran 20 cm x 10 cm.

- Elektrode

Elektroda yang digunakan adalah stainless steel untuk katoda dan karbon pada anoda.

- Pompa Peristaltik

- DC *Power Supply*

DC Adjustable *Power Supply* yang digunakan adalah dengan arus listrik antara 0 - 3 A dan tegangan antara 0-30 V. Alat ini berfungsi sebagai sumber listrik pada proses ED.

- Botol Sampel

- Kuvet digunakan untuk menempatkan larutan tembus pandang yang akan diukur absorbansinya pada instrumen peralatan spektrofotometer

- Kertas saring digunakan untuk memisahkan partikel suspensi dengan cairan, atau untuk memisahkan antara zat terlarut dengan zat padat.

- Corong kaca digunakan untuk memasukkan larutan atau memindahkan larutan dari suatu tempat ke tempat yang lain dan digunakan pula untuk proses penyaringan setelah diberi kertas saring pada bagian atas.

- Pipet ukur digunakan untuk memindahkan larutan atau cairan ke dalam suatu wadah dengan berbagai ukuran volume.

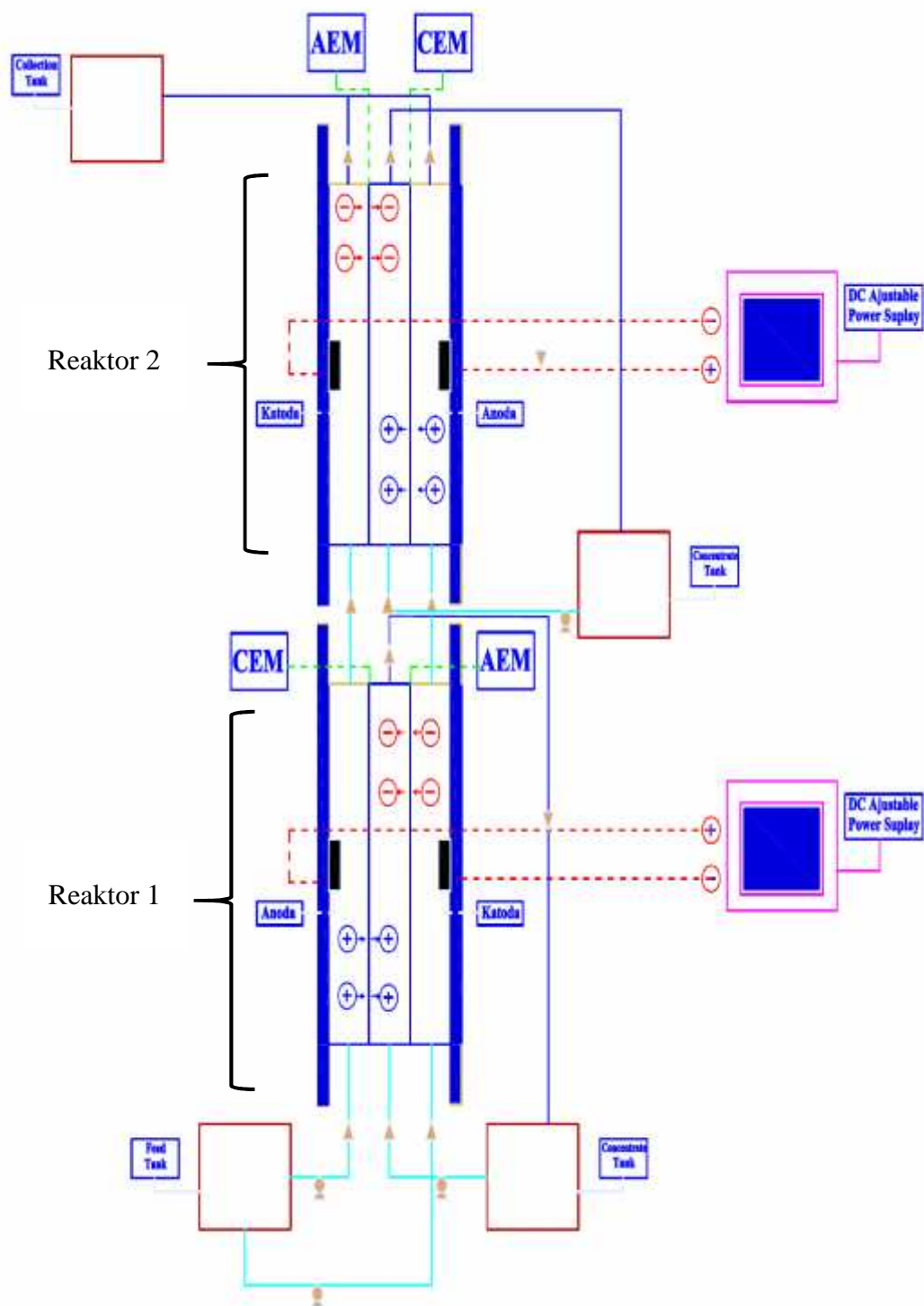
- Pipet volume digunakan untuk mengambil larutan dengan volume tertentu yang hanya memiliki satu ukuran volume.



- Propipet digunakan untuk membantu pipet menghisap/menyedot larutan.
- Labu ukur digunakan untuk pengenceran larutan sampai dengan volume tertentu dan bisa digunakan untuk menyiapkan larutan dalam kimia analitik yang konsentrasi dan jumlahnya diketahui dengan pasti.
- Gelas ukur digunakan untuk mengukur volume larutan 10 ml hingga 25 ml
- Spatula plastik dan logam digunakan untuk mengambil bahan-bahan kimia dalam bentuk padatan.
- Jar test digunakan untuk pengadukan (menghomogenkan) larutan.
- Pipet tetes digunakan untuk membantu memindahkan cairan dari wadah yang satu ke wadah yang lain dalam jumlah yang sangat kecil yaitu setetes-tetes.

Persiapan instrumen untuk penelitian ini sebagai berikut :

- pH meter
- Neraca analitik digunakan untuk mengukur berat kering kertas saring, berat presipitan dan berat presipitat sebelum diuji karakteristiknya.
- Spektrofometer untuk uji  $\text{PO}_4^{3-}$  dan  $\text{NH}_4^+$
- *Scanning Electron Microscopy-Energy Diffraction X-ray* (SEM-EDX) digunakan untuk menentukan karakteristik morfologi serta mikroanalisis unsur pembentuk presipitat (struvite) yang diambil dari hasil optimum penelitian.



**Gambar 3.2** Konfigurasi Reaktor Elektrodialisis

### 3.6.2 Persiapan Bahan

Adapun bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

- Air limbah dari inlet IPAL (Point L) PT Petrokimia Gresik  
Air limbah digunakan sebagai sumber amonium dan fosfat dalam proses presipitasi berasal dari inlet IPAL (Point L) PT Petrokimia Gresik.
- $MgCl_2$   
 $MgCl_2$  digunakan sebagai presipitan (sumber magnesium) dalam proses presipitasi struvite.
- HCl 3N dan NaOH, digunakan untuk mengatur variasi pH yang diinginkan.
- Aquades digunakan sebagai pelarut dan blanko dalam analisa karakteristik air limbah.
- Bahan penunjang lain berupa reagen uji karakteristik sesuai dengan standard method dalam APHA (2005).

### 3.7 Tahap Pendahuluan

Tahap penelitian pendahuluan bertujuan untuk melakukan beberapa faktor yang harus dilakukan sebelum memasuki tahap penelitian utama. Penelitian pendahuluan sangat penting untuk mengatur dan menjaga kelancaran sebuah penelitian untuk terlaksana dengan baik. Berikut ini adalah rangkaian tahap penelitian pendahuluan yang diperlukan dalam penelitian ini.

#### 1. Uji Karakteristik Air limbah dari Inlet IPAL (Point L) PT Petrokimia Gresik

Teknik sampling pengambilan limbah menggunakan teknik sampling sesaat (*grab*) yaitu air limbah yang diambil sesaat pada satu lokasi tersebut. Lokasi pengambilan sampel limbah di inlet IPAL (Point L) dengan titik sampling yang sudah ditentukan dari pihak PT Petrokimia Gresik. Parameter yang akan diuji pada sampel air limbah adalah pH, kadar amonium, kadar fosfat, kalsium, dan fluorida. Pengujian karakteristik air limbah tersebut dilakukan dengan metode pada Tabel 3.3.

**Tabel 3.3** Metode Pengujian Karakteristik Air Limbah

<b>Parameter</b>	<b>Metode</b>
Fosfat (mg $\text{PO}_4^{3-}$ /L)	Klorid Timah
Amonium (mg $\text{NH}_4^+$ /L)	Nessler
Florida (mg F/L )	SPADNS
Kalsium (mg $\text{Ca}^{2+}$ /L)	SNI-06-6989.12-2004 (uji kadar Ca secara titrimetri)
pH	SNI 06-6989.11-2004

## **2. Konfigurasi reaktor**

Konfigurasi reaktor terdiri atas dua reaktor dipasang secara seri yang ditampilkan pada Gambar 3. 2.

## **3. Tes kebocoran reaktor**

Tes kebocoran reaktor dilakukan dengan mengalirkan air ke dalam reaktor untuk melihat adanya rembesan.

## **4. Penelitian Pendahuluan Elektrodialisis**

Penelitian pendahuluan elektrodialisis dilakukan dengan mengalirkan air limbah selama 12 jam. Tujuan penelitian pendahuluan elektrodialisis untuk mengetahui lama waktu dan tingkat kestabilan dalam *recovery* amonium dan fosfat dari konfigurasi reaktor. Penelitian pendahuluan ini berfungsi untuk mengetahui hal-hal yang terjadi pada waktu proses elektrodialisis dengan pengamatan. Hasil penelitian pendahuluan diketahui dengan melakukan pengambilan sampel setiap 1,5 jam. Parameter yang akan diuji pada sampel air limbah adalah pH, kadar amonium, kadar fosfat, kalsium, dan fluorida.

### **3.8 Tahap Penelitian Utama**

Pada tahap penelitian utama ini terdiri atas penjelasan penelitian yang dilakukan dengan metode elektrodialisis dengan variabel massa fosfat dan pH yang diujikan dan penelitian pembentukan struvite dengan variabel rasio molar yang merupakan hasil prediksi aplikasi *Phreeqc*.

#### **3.8.1. Elektrodialisis**

Pada tahap penelitian elektrodialisis, penelitian dilakukan secara sistem kontinyu. Menurut Gangchoon. (2011), Dalam operasi kontinyu, dibutuhkan beberapa serangkaian *stack* membran untuk pemurnian yang tinggi larutan *feed*.

Permeabilitas ionik melalui membran penukar ion dalam proses elektrodialisis bergantung pada karakteristik larutan dan parameter operasi seperti karakteristik spesies ionik, konsentrasi ion dalam *feed*, dan pH larutan. Maka dalam penelitian ini variabel yang diuji yaitu:

**a. Massa fosfat**

Pada variabel pengujian massa fosfat dilakukan dengan mengatur konsentrasi ion fosfat pada konsentrasi 600-3800 mg/L dan memperhitungkan kebutuhan volume air limbah yang berkisar 15-34 L. Pengaturan massa fosfat yang diperlukan yaitu mengatur konsentrasi dan volume air limbah sehingga didapatkan massa fosfat dengan rentang 10-20 g, 20-50 g, 50-80 g. Hal penting lain dalam menghitung massa fosfat yaitu lama waktu *running* (jam) dan volume air limbah yang dibutuhkan selama *running*.

1. Menyiapkan rangkaian reaktor dilengkapi membran, elektrode, dan DC *Power supply*.
2. Pengaturan konsentrasi, dan volume air limbah (massa fosfat).
3. Mengalirkan *feed* pada rangkaian reaktor dan mengambil sampel pada titik *feed*, *concentrate*, dan *dilute*. Pengambilan dilakukan selang waktu 0, 120, 240, 360, 480, 600 menit.
4. Pengujian parameter pada variabel massa fosfat yaitu pH, residual *dilute* dan *concentrate* fosfat dan amonium, residual fluorida dan kalsium.

**b. pH**

Pada variabel pengujian pH dilakukan pengaturan pH dengan menambahkan asam kuat atau basa kuat. Hal tersebut bergantung pada karakteristik *feed* sehingga perlu pengkondisian sesuai dengan variabel uji pH yaitu 7,5, 8, 8,5, dan 9. Berikut ini adalah tahapan penelitian dan pengkondisian.

1. Menyiapkan rangkaian reaktor dilengkapi membran, elektrode, dan DC *Power supply*.
2. Mengukur pH awal *feed* agar sesuai dengan nilai variabel pH yang diujikan.
3. Penambahan asam kuat (HCl) atau basa kuat (NaOH) sesuai dengan nilai variabel yang diujikan.

4. Mengalirkan *feed* pada rangkaian reaktor dan mengambil sampel pada titik *feed*, *concentrate*, dan *dilute*. Pengambilan dilakukan selang waktu 0, 120, 240, 360, 480, 600 menit.
5. Pengujian parameter pada variabel pH yaitu pH, residual *dilute* dan *concentrate* fosfat dan amonium, *residual* fluorida dan kalsium.

### 3.8.2. Pengendapan Struvite

Proses pembentukan atau presipitasi dilakukan dengan sistem *batch*. Hasil variabel yang telah didapatkan dengan aplikasi *Phreeqc*. Berikut ini adalah tahap penelitian pengendapan struvite.

1. Menyiapkan efluen hasil pengolahan elektrodialisis dan mengukur rasio molar dari  $[\text{NH}_4^+] : [\text{PO}_4^{3-}]$
2. Simulasi dengan *Phreeqc* (penggunaan aplikasi *Phreeqc* ditampilkan pada Lampiran).
3. Penyesuaian rasio molar dengan menambahkan sumber fosfat apabila rasio molar  $[\text{PO}_4^{3-}]$  kurang dari nilai variabel rasio yang diuji.
4. Penambahan  $\text{MgCl}_2$  kedalam wadah atau *beaker glass* yang telah berisi air limbah sesuai dengan variasi rasio molar yang sudah ditetapkan.
5. Pengadukan dilakukan dengan menggunakan *magnetic stirrer* dengan kecepatan 158 rpm selama 60 menit. Pengadukan ini dilanjutkan dengan proses sedimentasi selama 30 menit.
6. Melakukan analisis presipitat pada hasil pengadukan yaitu dengan analisis komposisi, morfologi, dan struktur. Analisis komposisi dengan menyaring presipitat dengan supernatannya. Setelah penyaringan dilakukan pengeringan pada suhu ruangan selama 48 jam (Warmadewanthi dan Liu, 2009) dan ditimbang hingga mendapatkan berat konstan.
7. Analisa morfologi presipitat dilakukan dengan menggunakan XRD, SEM-EDX.

## 3.9 Hasil Analisis dan Pembahasan

Hasil uji beberapa variabel tersebut dianalisis dengan bentuk grafik dan tabel untuk menjelaskan hasil penelitian dan menjelaskan rumusan masalah yang telah dijelaskan pada bab 1. Analisis residual efluen digunakan untuk menentukan hasil

penurunan atau penyisihan setelah dilakukan pengolahan. Pada hasil-hasil tersebut dapat ditentukan kondisi optimum yang berdasarkan kondisi variabel massa fosfat dan pH yang dialirkan pada reaktor. Analisis presipitat (analisis komposisi, morfologi, dan struktur) digunakan untuk mengamati pembentuk struvite dari hasil elektrodialisis dengan pengkondisian variabel rasio molar. Hasil analisis komposisi akan didapatkan kadar Mg, PO<sub>4</sub>, dan NH<sub>4</sub> pada presipitat struvite dan pengamatan visual karakteristik morfologi serta mikroanalisis melalui analisis XRD, SEM-EDX.

### **3.10 Kesimpulan dan Saran**

Kecenderungan data-data yang disajikan dalam hasil dan pembahasan dapat ditarik kesimpulan. Kesimpulan penelitian disesuaikan dengan tujuan penelitian dan saran penelitian sebagai tindak lanjut dalam penelitian ini sebagai acuan untuk penelitian berikutnya.

*“Halaman ini Sengaja Dikosongkan”*



## BAB 4

### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 4.1 Karakteristik Awal Air Limbah

Karakteristik awal yang digunakan dalam penelitian pendahuluan ditampilkan pada Tabel 4. 1. Karakteristik fisik air limbah memiliki endapan merah muda-kekuningan dan menunjukkan bahwa fosfat, amonium, dan sulfat memiliki konsentrasi terbesar yaitu 11.696, 10.314, dan 8.858 mg.L<sup>-1</sup>. Hal ini dikarenakan pengambilan sampel air limbah dilakukan pada saat pabrik sedang melakukan produksi. Penyebab tingginya kandungan fosfat, amonium, dan sulfat karena produk dari industri pupuk tersebut memiliki berbagai macam spesifikasi bahan dengan penggunaan nitrogen, fosfat, dan sulfur.

**Tabel 4. 1** Karakteristik Awal Penelitian Pendahuluan

Parameter	Satuan	Nilai
Amonium	mg.L <sup>-1</sup>	10.314
Fosfat	mg.L <sup>-1</sup>	11.696
Fluorida	mg.L <sup>-1</sup>	2.334
Kalsium	mg.L <sup>-1</sup>	2.280
Sulfat	mg.L <sup>-1</sup>	8.858
Alkalinitas (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> CaCO <sub>3</sub> )	mg.L <sup>-1</sup>	5.280
pH	-	8,56

Air limbah yang berasal dari sisa kegiatan produksi memiliki potensi yang digunakan untuk pembentukan struvite. Kandungan amonium dan fosfat yang tinggi serta nilai pH berkisar 8,5 merupakan kondisi yang baik yang dapat digunakan untuk pembentukan struvite. Hal ini telah dibuktikan dalam penelitian oleh Kim, *et al.* (2016) dan Warmadewanthi dan Liu, (2009).

Pengendapan struvite membutuhkan rasio molar amonium dan fosfat yang optimum sebesar 15 : 1 (Warmadewanthi dan Liu, 2009). Namun karakteristik awal menunjukkan bahwa rasio molar NH<sub>4</sub><sup>+</sup> : PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> adalah 4,7:1 (Tabel 4.1). Oleh karena itu diperlukan pengolahan elektrodialisis untuk *merecovery* amonium dan fosfat. Selain itu elektrodialisis juga mampu menghilangkan ion-ion pengganggu dalam proses pembentukan struvite seperti fluorida dan kalsium. Air limbah yang

digunakan dalam penelitian ini memiliki konsentrasi fluorida dan kalsium 2.334 dan 2.280 mg.L<sup>-1</sup>. Hal tersebut didukung dengan penelitian Nindita. (2016) dan Ikhlas. (2017) dengan kandungan fluorida sebesar 9.722 mg.L<sup>-1</sup> dan kalsium sebesar 1.060 mg.L<sup>-1</sup>

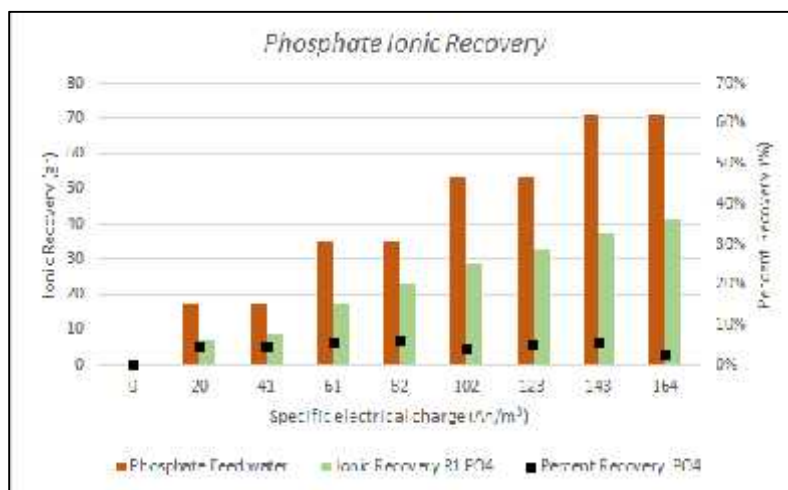
## 4.2 Penelitian Pendahuluan

Penelitian pendahuluan ini bertujuan untuk mengetahui keefektifan reaktor 1 dan 2 dalam *merecovery* ion. Keefektifan reaktor dapat diketahui dengan perhitungan menggunakan persamaan berikut ini (Persamaan 4.1 - 4.2):

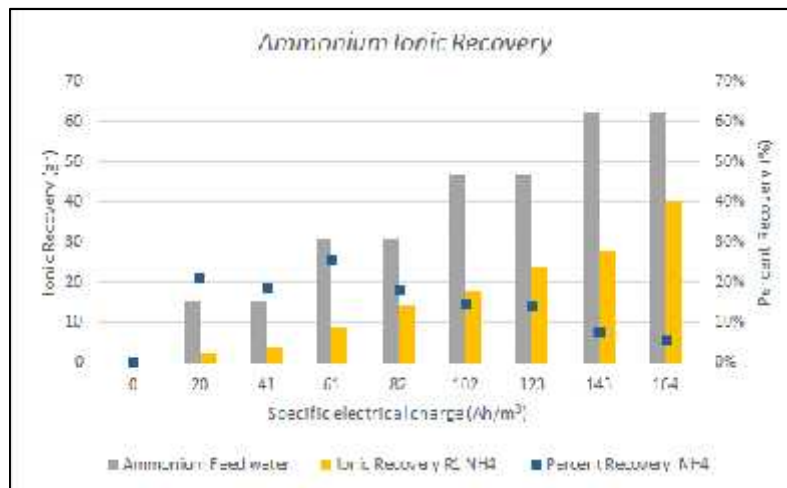
$$X + Z1 = Y + Z2 \dots\dots\dots (4.1)$$

$$((Q_{in\ R1} \times C_{masuk}) + (C_{R1} \times V_{R1})) - (C_{R1} \times Q_{out\ R1}) = ((Q_{in\ R2} \times C_{masuk}) + (C_{R2} \times V_{R2})) - (C_{R2} \times Q_{out\ R2}) \dots\dots\dots (4.2)$$

Dimana X, Z1, Y, Z2 adalah beban limbah masuk reaktor 1, massa air limbah reaktor 1, beban limbah masuk reaktor 2, dan massa air limbah reaktor 2. Persamaan 4.1 – 4.2 dapat menggambarkan kondisi dari reaktor dalam proses *recovery* ion. Hasil penelitian pendahuluan berupa tren persen *recovery* perbandingan massa antara konsentrat dan perhitungan konsentrat *mass balance*. Untuk massa *recovery* ion dapat dilihat pada Gambar 4. 1 – Gambar 4.7.



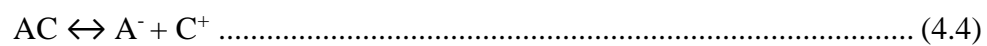
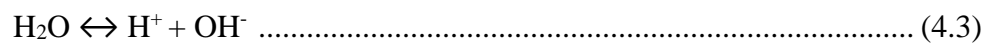
**Gambar 4. 1** *Recovery Fosfat Reaktor 1*



**Gambar 4. 2** *Recovery Amonium Reaktor 1*

Gambar 4. 1 dan Gambar 4. 2 menunjukkan hasil penelitian bahwa pada grafik batang merupakan *recovery* ion reaktor 1 yang dapat dihasilkan pada kompartemen anoda dan katoda untuk dilewatkan menuju kompartemen konsentrat. Kompartemen anoda dilengkapi dengan elektroda karbon serta membran penukar kation melewati atau mengalirkan ion-ion kation air limbah ke kompartemen konsentrat. Proses yang terjadi pada kompartemen anoda dan konsentrat adalah pertukaran antara ion-ion bermuatan positif atau kation dengan bilangan multivalent, sebaliknya kompartemen katoda dan konsentrat berfungsi menukar ion-ion bermuatan negatif atau anion.

Pada penelitian Femmer, *et al.* (2015), menunjukkan bahwa reaksi sederhana yang dapat terjadi pada sebuah membran penukar anion yang melewati ion negatif atau anion dari air dan larutan garam sebagai berikut :



Persamaan diatas merupakan langkah awal sebuah sistem untuk mewakili larutan yang lebih kompleks. Peningkatan arus menyebabkan laju transport dari ion-ion  $\text{H}^+$  dan  $\text{OH}^-$  meningkat dan menyebabkan perubahan pH lokal (Femmer, et

al., 2015). Untuk grafik garis pada Gambar 4. 1 – Gambar 4. 6 menunjukkan persentase *recovery* ion yang telah melewati membran penukar ion dan terlarut dalam kompartemen konsentrat.

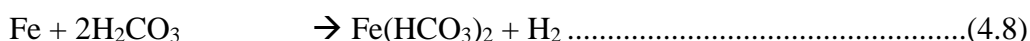
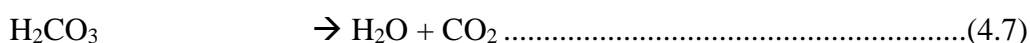
*Recovery* ion yang terjadi pada reaktor 1 meningkat seiring transport ion-ion amonium dan kalsium pada anoda serta ion-ion fosfat dan fluorida pada kompartemen katoda menuju kompartemen konsentrat. Peningkatan transport ion amonium dan kalsium terjadi pada 90 menit sampai 270 menit (20 dan 61 Ah/m<sup>3</sup>), setelah melewati 270 menit terjadi penurunan *recovery*. Ditinjau dari kemampuan resin membran dalam melewatkan ion amonium dan kalsium tidak terlepas dari tingkat afinitas membran dan ion-ion tersebut. Menurut Andrea, *et al.* (2013) dan Anonim (2008), resin membran akan bekerja dengan baik apabila ion yang dilewatkan melalui membran memiliki tingkat afinitas lebih kecil daripada membran. Ion dengan tingkat afinitas yang lebih besar daripada resin akan jauh lebih sulit melewatkan.

Ion amonium secara teori yang dapat *direcovery* dengan proses elektrodialisis lebih besar daripada kalsium. Menurut Andrea, *et al.* (2013) terdapat deret afinitas resin kation untuk kation (*counter ion*), yaitu  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Fe}^{3+}$ . Ditinjau dari tingkat afinitas kation air limbah yaitu amonium dan kalsium memiliki tingkat afinitas yang berbeda. Afinitas elektron didefinisikan sebagai perubahan energi ketika sebuah elektron ditambahkan ke energi terendah orbital kosong dari atom bebas (Canham dan Overton, 2010).

Canham dan Overton (2010) menambahkan bahwa beberapa ion poliatom menyerupai unsur ion dalam sifatnya. Dalam hal ini amonium merupakan poliatom kation yang mengandung dua nonlogam dan bertindak seperti ion logam alkali pada umumnya. Tingkat afinitas dari amonium lebih menyerupai ion kalium, hal tersebut tidak terlepas dari jari-jari atau radius ion amonium (151 pm) sangat dekat dengan ion kalium (152 pm). Teori tersebut didukung oleh Alchin (2001), tingkat afinitas ion amonium memiliki tingkat yang hampir menyerupai dengan logam alkali ion kalium daripada logam alkali yang lain.

Namun pada reaktor pertama tepatnya 450, 540 dan 630 menit (102, 123, 143 Ah/m<sup>3</sup>) hasil *recovery* kalsium lebih besar daripada ion amonium. Beberapa faktor yang menyebabkan hal ini terjadi dimungkinkan adalah pH dan

elektromigrasi. pH awal air limbah yang berkisar 8,5 turun menjadi 7,36, hal tersebut ditampilkan pada Tabel 4. 2. Karakteristik limbah dari industri pupuk yang memiliki tingkat alkalinitas yang tinggi menyebabkan tingkat korosi lebih tinggi pada kompartemen anoda. Andrea, *et al.* (2014) menerangkan bahwa anoda secara alami memiliki tingkat korosi yang tinggi akibat adanya reaksi oksidasi. Yuzwa (1982) menambahkan bahwa terjadi reaksi tertentu akibat adanya spesiasi ion alkalinitas yang dapat menyebabkan terciptanya korosi. Menurut Yuzwa (1982), reaksi yang terjadi pada kompartemen anoda, yaitu :



Keberadaan besi pada anoda dikarenakan pemasangan elektroda karbon yang diperkuat dengan sekrup berbahan dasar besi. Penurunan pH pada kompartemen anoda sampai pada nilai 7,36 merupakan akibat kehadiran  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  dalam kompartemen, dimana nilai pH  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  berkisar 5,8-8,2 (Hem and Cropper, 1959). Penurunan pH pula yang menyebabkan tingkat elektromigrasi dari ion amonium berkurang. Pada penelitian Ippersiel, *et al.* (2012), menyatakan bahwa variasi pH air limbah peternakan babi yang memiliki nilai optimum untuk elektromigrasi  $\text{NH}_4^+$  adalah 8,2-8,5. Beberapa kemungkinan rendahnya nilai *recovery* ion pada kompartemen anoda yang dilengkapi membran CEM adalah adanya hubungan pH, udara, dan suhu.

**Tabel 4. 2** pH Kompartemen Anoda Reaktor 1

Waktu Pengambilan sampel (menit)	pH	Waktu Pengambilan sampel (menit)	pH
0	8,56	450	7,68
90	8,71	540	7,35
180	7,10	630	7,35
270	7,37	720	7,36
360	7,42	-	-

Hubungan pH, gas (udara), dan temperatur (suhu) dengan konsentrasi amonium, yaitu amonium hidroksida yang ada pada air limbah akan mengalami reaksi kesetimbangan dengan berubah menjadi amonia. Hal tersebut dikarenakan adanya pengaruh pH, gas, dan suhu yang digambarkan melalui grafik pada Gambar 2. 10. Adapun reaksi kesetimbangan dari amonium dan amonia adalah sebagai berikut :

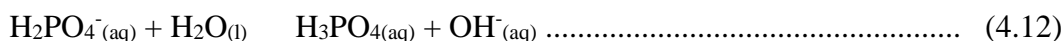
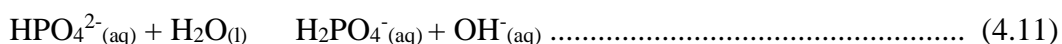
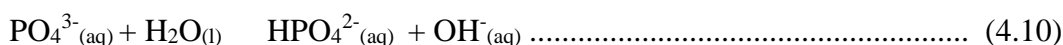


Reaksi kesetimbangan tersebut menunjukkan bahwa untuk mengubah amonium hidroksida menjadi gas amonia 100% maka pH harus mencapai 10,8-11,5 (Capodaglio, *et al.*, 2015). Pada reaktor satu, kompartemen katoda dan kompartemen konsentrat dibatasi oleh membran AEM. *Recovery* ion yang diharapkan yaitu fosfat dan sedikit dari fluorida. Grafik yang ditampilkan Gambar 4. 2 menggambarkan tren *recovery* ion yang didapatkan, pada grafik tersebut memiliki nilai yang hampir sama yaitu kurang dari 10%. Tingkat *recovery* yang tidak signifikan tersebut dipengaruhi pH ion fosfat dan kehadiran ion fluorida. pH pada larutan kompartemen dapat ditinjau pada Tabel 4. 3. pH pada kompartemen katoda berkisar antara 6,98-8,82. Berdasarkan Canham dan Overton, (2010), garam fosfat memiliki tiga jenis ion yaitu fosfat yang mengandung ion  $\text{PO}_4^{3-}$ , hidrogen fosfat yang mengandung ion  $\text{HPO}_4^{2-}$ , dan dihidrogen fosfat yang mengandung ion  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

**Tabel 4. 3** pH Kompartemen Katoda Reaktor 1

Waktu Pengambilan sampel (menit)	pH	Waktu Pengambilan sampel (menit)	pH
0	8,56	450	8,68
90	6,98	540	8,62
180	8,67	630	8,65
270	8,74	720	8,50
360	8,82	-	-

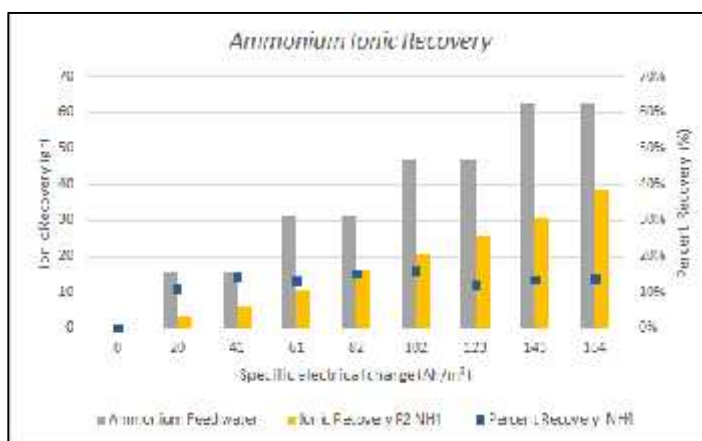
Keberadaan spesiasi ketiga ion tersebut bergantung pada pH larutan (Andrea, *et al.*, 2014). Kesetimbangan antara tiga spesiasi ion dan *phosphoric acid* yang terjadi dalam larutan, yaitu :



Pada Gambar 2. 8 dan Lampiran menunjukkan bahwa pH akan mempengaruhi perubahan spesiasi fosfat. Hubungan spesiasi ion fosfat dan pH adalah keberadaan spesiasi ion fosfat sebagai hidrogen fosfat ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) dan dihidrogen fosfat ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ). Menurut Engelke dan Strain. (1952), *electrical mobility* pada pH 9 menunjukkan kehadiran dari ion  $\text{HPO}_4^{2-}$  sebesar 98% dan 2%  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  dari total fosfat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) dan pada pH 9 hanya mobilitas ion  $\text{HPO}_4^{2-}$  yang terdeteksi sebesar 0,88 cm<sup>2</sup>/hour/volt atau 0,24 x 10<sup>-7</sup> m<sup>2</sup>/s/volt dan untuk *ionic mobility* dari ion fluorida sebesar 0,57 x 10<sup>-7</sup> m<sup>2</sup>/s/volt (Atkins dan de Paula, 2006).

Berdasarkan deret tingkat afinitas elektron, ion  $\text{HPO}_4^{2-}$  memiliki energi afinitas lebih besar daripada ion F<sup>-</sup> (fluorida) dikarenakan elektron valensi dari masing-masing ion. Menurut Politzer (1968), elektron valensi dianggap energi tertinggi dalam atom sehingga semakin banyak bilangan elektron valensi (jarak antara inti atom dan elektron valensi) semakin besar energi yang dibutuhkan. Tingkat afinitas dari anion yaitu OH<sup>-</sup> < F<sup>-</sup> < HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> < Cl<sup>-</sup> < Br<sup>-</sup> < NO<sub>3</sub><sup>-</sup> < HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> < PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> < CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> < SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Alchin, 2001). Namun, *recovery* ion fluorida mengalami kompetisi antara ion hidroksida, hal tersebut dikarenakan pH kompartemen berkisar 6,98-8,82 atau pH berada diatas 6 (Ergun, *et al.*, 2008). Keberadaan ion hidroksida disebabkan reaksi reduksi sederhana H<sub>2</sub>O yang menghasilkan gas hidrogen dan ion hidroksida (Bernandes, *et al.*, 2014).

Proses yang berjalan pada reaktor dua, merupakan air limbah yang berasal dari kompartemen anoda reaktor satu dialirkan secara kontinyu menuju kompartemen katoda reaktor dua. Kompartemen katoda pada reaktor satu dialirkan menuju kompartemen anoda reaktor dua. Hasil *recovery* ion dari kompartemen anoda reaktor dua yang dilengkapi CEM diharapkan mendapatkan ion air limbah yang masih mengandung ion amonium dan kalsium. Pada grafik Gambar 4. 3 menampilkan kecenderungan kestabilan *recovery* amonium dari 90 sampai 720 menit (20 dan 164 Ah/m<sup>3</sup>). Hal tersebut didukung oleh pH lokal dari kompartemen anoda yang ditampilkan pada Tabel 4. 4.



**Gambar 4. 3** Recovery Amonium Reaktor 2

**Tabel 4. 4** pH Kompartemen Anoda Reaktor 2

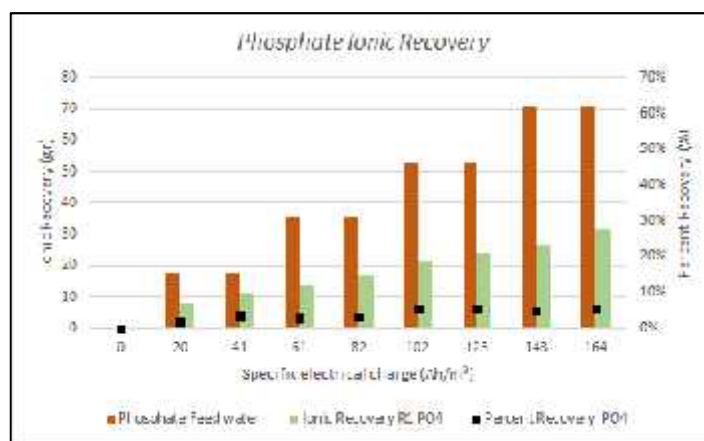
Waktu Pengambilan sampel (menit)	pH	Waktu Pengambilan sampel (menit)	pH
0	8,56	450	8,32
90	8,45	540	7,88
180	8,49	630	8,16
270	8,49	720	8,45
360	8,48	-	-

pH merupakan salah satu faktor pendukung *recovery* dari ion amonium untuk mengalami tren peningkatan *recovery*. Ditinjau dari pH lokal kompartemen anoda reaktor dua tidak banyak berubah dari kompartemen katoda reaktor satu. pH kompartemen anoda reaktor dua pada waktu 90-720 menit berkisar 7,88-8,49. Dari Gambar 4. 5 menunjukkan bahwa ion amonium mengalami peningkatan *recovery* sampai pada 720 menit (164 Ah/m<sup>3</sup>) dibandingkan dengan ion kalsium. Peningkatan *recovery* disebabkan adanya *ionic mobility* dan *molar conductivity* dari ion amonium sebesar  $0,76 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}/\text{volt}$ ;  $73,9 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$  dan kalsium adalah  $0,61 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}/\text{volt}$ ;  $59,47 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$  (Vanysek, 2002).

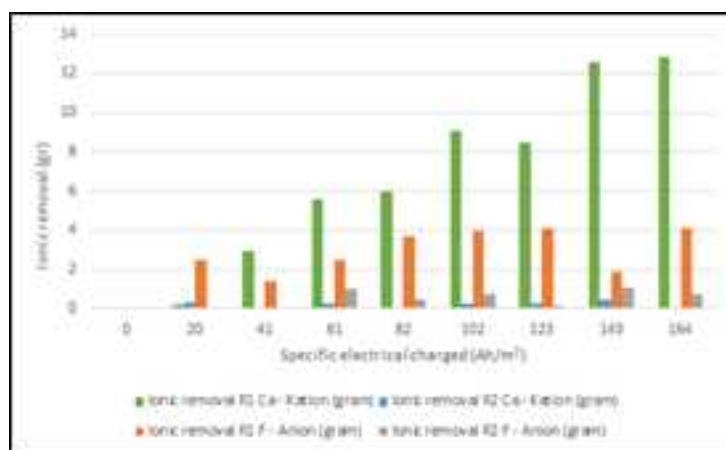
Pada Gambar 4. 4 *recovery* air limbah yang berasal dari reaktor satu menuju kompartemen katoda reaktor dua, hasil yang diperoleh tidak signifikan dalam *merecovery* fosfat. Sama halnya pada reaktor 1, *recovery* fosfat dipengaruhi kehadiran ion fluorida. Perbandingan konsentrasi awal pada *feed water* antara spesiasi fosfat dan fluorida yaitu 5 : 1. Untuk perbandingan konsentrasi akhir fosfat



dan fluorida di katoda yaitu 7 : 1. Hal tersebut menunjukkan bahwa ion fluorida lebih banyak berpindah jika ditinjau dari perbandingan *feed* yang masuk, sehingga perbandingan fosfat bertambah. Menurut Karimi dan Ghassemi. (2016), tingkat penyisihan masing-masing ion dan total penyisihan ion dalam proses elektrodialisis sangat bergantung pada konsentrasi ion *feed* dan komposisi ion. Berdasarkan perbandingan konsentrasi tersebut, kecenderungan ion fluorida untuk *direcovery* lebih besar daripada ion fosfat.



**Gambar 4. 4** Recovery Amonium Reaktor 2

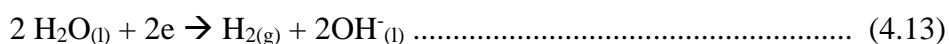


**Gambar 4. 5** Removal Fluorida dan Kalsium Reaktor 1 dan 2

Gambar 4. 5 menampilkan hasil *removal* fluorida dan kalsium pada reaktor 1 dan 2. Pada grafik tersebut menunjukkan bahwa *removal* pada reaktor 1 lebih efektif daripada reaktor 2. Selain *recovery* amonium dan fosfat di kompartemen konsentrat kemampuan reaktor juga dapat menyisihkan fluorida dan kalsium yang

keluar sebagai hasil outlet. Penyisihan pada reaktor 1 meningkat berdasarkan waktu dan muatan listrik, sedangkan pada reaktor 2 mengalami penurunan penyisihan. Selain penurunan penyisihan tersebut, *recovery* amonium dan fosfat tidak mengalami peningkatan sehingga reaktor 2 menunjukkan kinerja tidak efektif. Selain itu pH kompartemen katoda ditampilkan pada Tabel 4. 5. pH kompartemen katoda menunjukkan 8,2-8,5, hal tersebut menunjukkan peningkatan dari pH kompartemen anoda reaktor 1.

pH tersebut meningkat dari pH kompartemen anoda reaktor 1, karena aliran limbah berasal dari kompartemen anoda reaktor 1 menuju katoda reaktor 2. Peningkatan pH katoda reaktor 2 sesuai dengan peningkatan pH pada anoda reaktor 1 yaitu 6,98-8,8. Kompartemen katoda memiliki kecenderungan untuk meningkatkan pH. Bernandes, *et al.* (2014) menyatakan bahwa terdapat reaksi dengan persamaan reaksi 4.13, menunjukkan bahwa reaksi tersebut menghasilkan keadaan basa pada kompartemen katoda. Kandungan air pada air limbah tidak terlepas dari kebutuhan proses produksi pupuk fosfat-kalium dan pupuk nitrogen (Anonim, 2016).



**Tabel 4. 5** pH Kompartemen Katoda Reaktor 2

Waktu Pengambilan sampel (menit)	pH	Waktu Pengambilan sampel (menit)	pH
0	8,56	450	8,43
90	8,48	540	8,27
180	8,37	630	8,30
270	8,38	720	8,27
360	8,42	-	-

Beberapa penjelasan di atas telah menyatakan bahwa secara tidak langsung pH, *ionic mobility*, dan elektromigrasi memiliki hubungan. Prinsip dari elektromigrasi memiliki hubungan antara *ionic mobility* atau *electrophoretic mobility* yang dalam prinsip tersebut menggunakan *capillary system*. Menurut Buszewski, *et al.* (2013), *ionic mobility* dipengaruhi oleh gaya elektrostatis dan hukum stokes sehingga muatan ion, medan listrik, viskositas larutan, jari-jari ion,

kecepatan *electrophoretic* (gerak ion) memberikan suatu nilai pada *ionic mobility*, sedangkan pH akan mempengaruhi keadaan komposisi elektrolit atau *bulk solution*. Dari penelitian pendahuluan ini dapat diketahui bahwa *steady state* reaktor berdasarkan kinerja reaktor dalam *recovery* dapat bekerja hingga 630 menit sehingga untuk penelitian utama dilakukan *running* hingga 10 jam dan dilakukan pengambilan sampel setiap 2 jam sekali.

### 4.3 Penelitian Utama

#### 4.3.1 Massa Fosfat dan pH

Massa fosfat yang dikondisikan pada air limbah yaitu dengan melakukan perhitungan konsentrasi dan volume air limbah yang dibutuhkan. Penambahan HCl dan NaOH yang ditambahkan pada air limbah berfungsi untuk mengkondisikan air limbah sesuai variabel. Berikut pada Tabel 4. 6 adalah kondisi air limbah yang digunakan dalam penelitian utama elektrodialisis dan karakteristik awal air limbah untuk penelitian utama elektrodialisis ditampilkan pada Lampiran.

**Tabel 4. 6** Massa Fosfat dan pH Air Limbah

No.	Massa Fosfat (g)	Konsentrasi Fosfat (mg/L)	Volume Air Limbah (L)	Rentang massa fosfat (g)	pH
1.	48	1413	34	50-80	7,5
	60	1775	34		8
	57	3829	15		8,5
	84	3520	24		9
2.	46	3095	15	20-50	7,5
	38	2554	15		8
	24	712	34		8,5
	21	626	34		9
3.	21	882	24	10-20	7,5
	29	1924	15		8
	20	827	24		8,5
	17	692	24		9

Rata-rata beban massa fosfat yang diberikan dalam *feed water* pada setiap *running* adalah  $14 \pm 8$  mg/detik dalam waktu 10 jam pengolahan. Konsentrasi fosfat dari sampel yang berubah-ubah tersebut disebabkan endapan dalam *feed water* sehingga perlu adanya pretreatment. Pretreatment yang dibutuhkan untuk

mengurangi endapan dan ketidakstabilan konsentrasi fosfat yaitu filtrasi dan pengadukan.

#### **4.3.2 Penelitian Elektrodialisis**

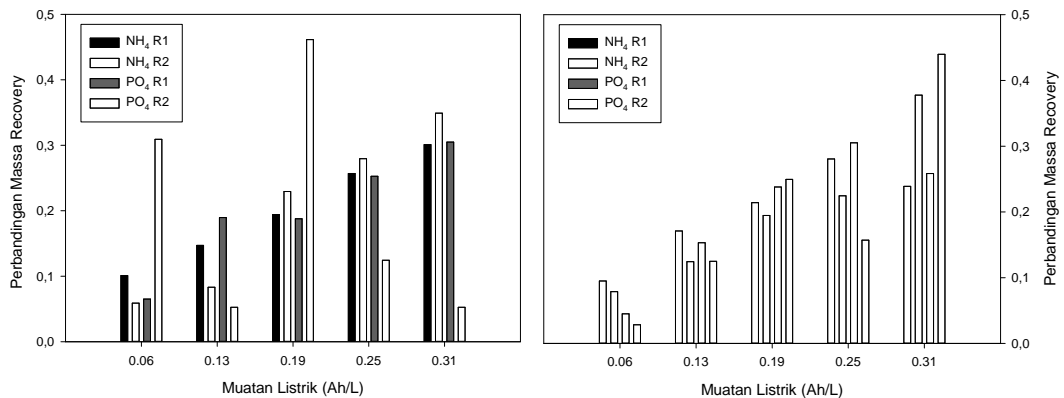
Penelitian elektrodialisis terdiri dari penyesuaian massa fosfat dan pH untuk mengoperasikan reaktor elektrodialisis. Berikut ini adalah hasil penelitian reaktor elektrodialisis yang terdiri dari proses *recovery* fosfat dan amonium, mobilitas ion fosfat dan amonium, dan *mass balance* ion fosfat dan amonium.

##### **1. Recovery Fosfat dan Amonium**

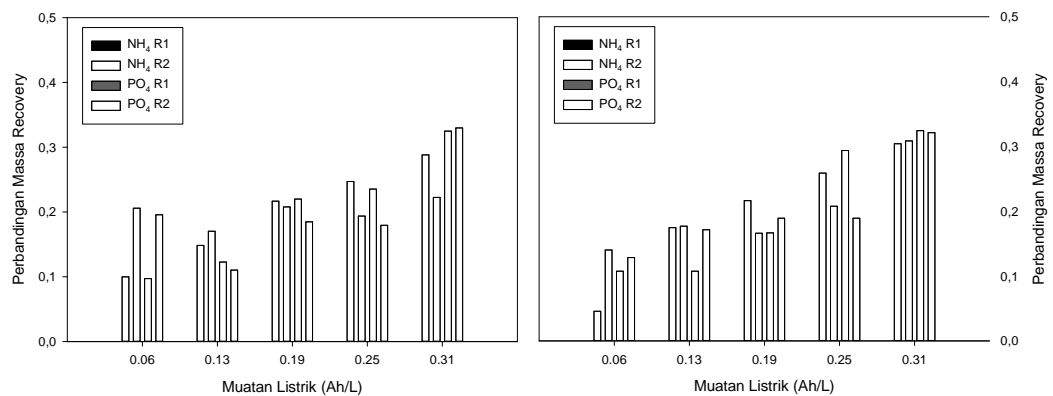
Proses *recovery* fosfat dan amonium dilakukan dalam waktu 10 jam dengan memberikan muatan listrik sebesar 0,06, 0,13, 0,19, 0,25, dan 0,31 Ah.L<sup>-1</sup>. Hasil penelitian proses *recovery* fosfat dan amonium didapatkan dari *recovery* fosfat dan amonium di kompartemen konsentrat pada reaktor 1 dan 2. Berikut ini adalah proses *recovery* amonium dan fosfat pada rentang massa fosfat berkisar 10-20, 20-50, 50-80 g pada pH 7,5 – 9.

##### **a. Massa Fosfat Rentang 10 – 20 g**

Hasil penelitian dengan massa fosfat 10-20 g dan mengkondisikan pH 7,5, 8, 8,5, 9 ditampilkan pada Gambar 4. 6 – Gambar 4. 7. Proses *recovery* fosfat dan amonium pada pH 7,5 dan 8 ditampilkan pada Gambar 4. 6. Pada hasil tersebut menampilkan bahwa pada pH 7,5 untuk *recovery* fosfat di reaktor 2 mengalami penurunan jika dibandingkan dengan reaktor 1, sedangkan *recovery* amonium menunjukkan kestabilan dalam proses *recovery*. Hasil *recovery* fosfat pada pH 8 menunjukkan penurunan pada reaktor 1 dan 2 pada muatan listrik 0,25 dan 0,31 Ah/L. Pada Gambar 4. 7 menampilkan hasil *recovery* fosfat dan amonium pada pH 8,5-9. Hasil tersebut menunjukkan bahwa pada pH 8.5 terdapat penurunan *recovery* amonium dan fosfat di muatan listrik 0,13 Ah/L. Pada pH 9 menunjukkan bahwa *recovery* amonium dan fosfat menunjukkan lebih stabil dalam proses *recovery*.



**Gambar 4. 6** Hasil Penelitian Massa Fosfat 10-20 g dan pH 7,5-8



**Gambar 4. 7** Hasil Penelitian Massa Fosfat 10-20 g dan pH 8,5-9

Cara perhitungan perbandingan massa *recovery* pada Gambar 4. 6, pH 7,5 untuk *recovery* fosfat yaitu :

$$\begin{aligned}
 \text{Rektor 1} &= \frac{M}{A} \times \frac{f_t}{s} \times \frac{d}{m} \times \frac{h}{r} \times \frac{0,0}{f_t} \times \frac{A}{L} \left( \frac{g}{g} \right) \\
 &= \frac{0,1}{(0,1 + 0,4 + 0,4 + 0,5 + 0,6)} = 0,07
 \end{aligned}$$

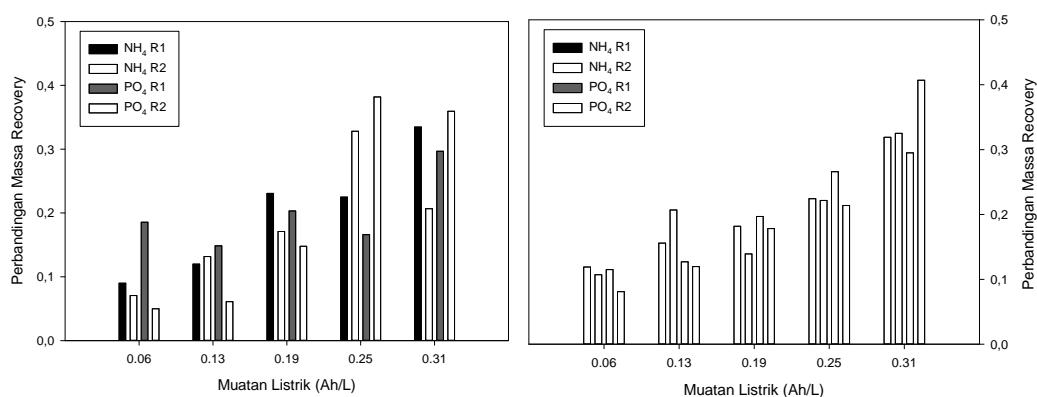
Secara umum menunjukkan bahwa massa fosfat rentang 10-20 g dengan kondisi pH 7,5 sampai 9 mengalami peningkatan baik pada fosfat dan amonium. Kinerja meningkat baik pada reaktor 1 dan 2. Peningkatan *recovery* fosfat dan amonium disebabkan oleh massa fosfat dengan rentang yang kecil dan densitas kuat arus serta tegangan yang diberikan pada reaktor. Hal tersebut didukung penelitian Wang, et. al. (2013) bahwa dengan densitas kuat arus dan tegangan yang kecil yaitu

berkisar  $10 \text{ mA.cm}^{-2}$  dan 24 volt menghasilkan proses elektrodialisis yang lebih baik dalam *merecovery* fosfat.

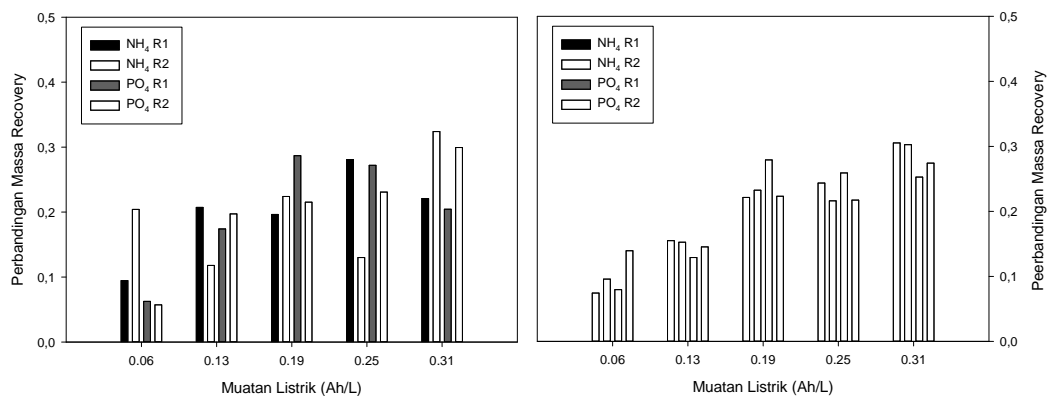
Pada penelitian massa fosfat rentang 10-20 g memiliki kuat arus 0.75 A dengan luas membran efektif  $144 \text{ cm}^2$  sehingga densitas kuat arus  $\pm 5 \text{ mA.cm}^{-2}$  dan rata-rata tegangan yang diberikan 24 volt. Densitas kuat arus dan tegangan yang diberikan memberikan pengaruh untuk *recovery* fosfat dan amonium meningkat secara berkala. Pada penelitian Novalin, *et al.* (2017), menunjukkan bahwa untuk proses memisahkan fosfat dipengaruhi oleh densitas kuat arus, pada penelitian tersebut diperlukan densitas kuat arus berkisar  $11,7 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Mulder. (1996) menjelaskan bahwa densitas kuat arus ditentukan oleh tegangan yang diberikan dan total resistensi pada reaktor. Peningkatan densitas kuat arus menyebabkan peningkatan pada jumlah ion yang ditransfer.

#### b. Massa Fosfat Rentang 20 – 50 g

Hasil penelitian dengan massa fosfat 20-50 g dengan mengkondisikan pH 7,5, 8, 8.5, 9 ditampilkan pada Gambar 4. 8 – Gambar 4. 9. Gambar 4. 8 pada pH 7,5 menunjukkan bahwa terdapat fluktuasi dalam *merecovery* amonium dan fosfat baik pada reaktor 1 dan 2. Hasil penelitian dalam *recovery* amonium dan fosfat pada pH 8 menunjukkan bahwa pada *recovery* amonium terdapat fluktuasi di reaktor 2. Pada Gambar 4. 9 menunjukkan bahwa terjadi fluktuasi *recovery* amonium di reaktor 1 dan 2, sedangkan untuk *recovery* fosfat menunjukkan fluktuasi pada reaktor 1. Hasil pada pH 9 menampilkan fluktuasi pada reaktor 1 dalam *recovery* fosfat.



**Gambar 4. 8** Hasil Penelitian Massa Fosfat 20-50 g dan pH 7,5-8



**Gambar 4. 9** Hasil Penelitian Massa Fosfat 20-50 g dan pH 8,5-9

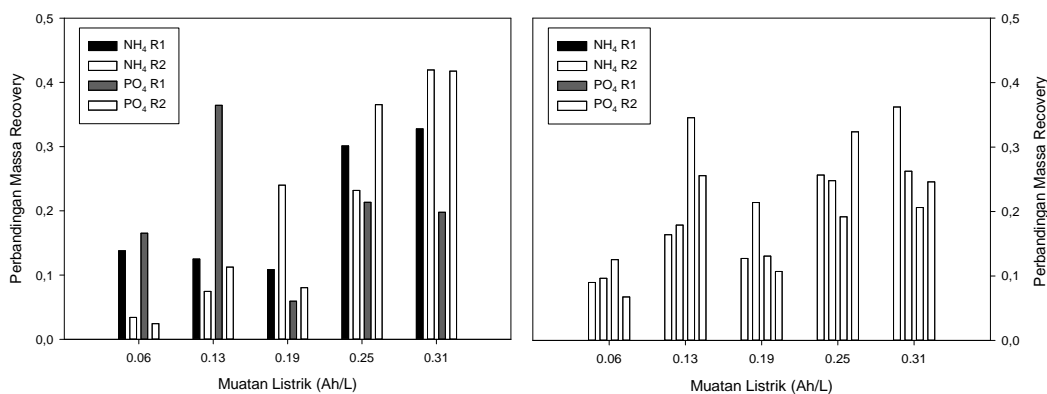
Secara umum hasil menunjukkan fluktuasi peningkatan yang tidak teratur pada pH 7,5 dan 8,5. Pada reaktor 1 dan 2 menunjukkan penurunan secara tidak teratur untuk *recovery* fosfat dan amonium. *Recovery* amonium dan fosfat pada pH 8,5 menunjukkan hasil yang hampir sama yaitu terjadi fluktuasi, baik pada reaktor 1 dan 2. Pada penelitian Wang, *et al.* (2013) menyatakan bahwa kecepatan aliran atau debit dapat mempengaruhi tingkat kestabilan dalam *recovery* fosfat. Penelitian tersebut menyimpulkan bahwa untuk *set up* penelitian elektrodialisis yang diterapkan secara kontinyu diperlukan kecepatan aliran debit yang kecil sebesar 10 mL.min<sup>-1</sup>. Pada penelitian ini tingkat kestabilan *recovery* fosfat kurang stabil dikarenakan debit yang dialirkan tidak dikontrol dengan baik. Pada debit yang besar menyebabkan lebih besar konsentrasi ion fosfat sehingga beban fosfat yang dilewatkan melebihi batas kapasitas proses pengolahan reaktor elektrodialisis.

Namun ketidakstabilan proses *recovery* tidak mengurangi fungsi reaktor dalam *merecovery*. Hal tersebut ditunjukkan bahwa pada gambar di atas masih menampilkan kemampuan reaktor dalam *merecovery* baik amonium dan fosfat. *Recovery* amonium dan fosfat dipengaruhi konsentrasi ion yang terkandung di dalam air limbah. Menurut Karimi (2015), menyebutkan bahwa total *removal* dari divalen dan monovalen ion mengalami peningkatan pada konsentrasi awal yang tinggi, karena lebih banyak ion-ion yang terpengaruh dengan tegangan listrik yang diberikan dalam waktu bersamaan. Namun, beberapa penelitian salah satunya oleh Ali, *et al.* (2010) melaporkan bahwa persentase *removal* ion-ion menurun pada

konsentrasi awal naik antara 500 dan 3000 mg/L. Dari pernyataan tersebut menunjukkan bahwa terdapat kemungkinan penurunan dalam proses *removal* dengan peningkatan konsentrasi awal, sehingga dalam penelitian ini *removal* pada outlet diharapkan sama dengan proses *recovery* dalam konsentrat.

### c. Massa Fosfat Rentang 50 – 80 g

Hasil penelitian dengan massa fosfat 50-80 g dengan mengkondisikan pH 7.5, 8, 8.5, 9 ditampilkan pada Gambar 4. 10 – Gambar 4. 11. Proses *recovery* fosfat dan amonium pada pH 7,5-8 ditunjukkan dengan Gambar 4. 10. Pada pH 7,5 menampilkan fluktuasi dari *recovery* amonium dan fosfat baik di reaktor 1 dan 2. Hal yang juga terjadi pada pH 8 menampilkan fluktuasi *recovery* fosfat dan amonium di reaktor 1 dan 2. Pada Gambar 4. 11 menunjukkan hasil *recovery* amonium di pH 8,5 terdapat fluktuasi di reaktor 1 dan 2, sedangkan pada pH 9 fluktuasi terjadi pada reaktor 1. *Recovery* fosfat pada pH 8,5 menampilkan fluktuasi pada reaktor 2 di muatan listrik 0,19 Ah/L, sedangkan pada pH 9 menunjukkan stabilnya *recovery* fosfat baik di reaktor 1 dan 2.

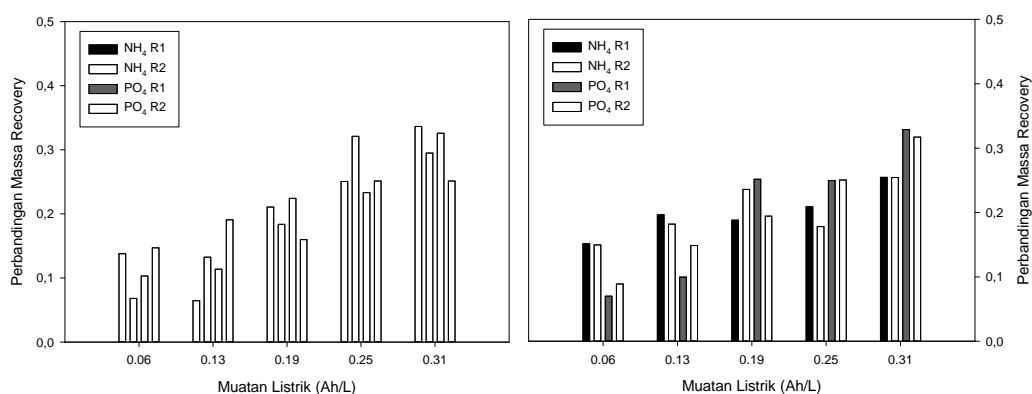


**Gambar 4. 10** Hasil Penelitian Massa Fosfat 50-80 g dan pH 7,5-8

Secara umum menunjukkan hasil variasi pengolahan dimana proses *recovery* yang terjadi hampir sama dengan massa fosfat rentang 20-50 g. Fluktuasi yang ditampilkan terjadi pH 7,5, 8, dan 8,5, menunjukkan penurunan terjadi pada 6 jam setelah *running* (muatan listrik 0,19 Ah/L), kemudian peningkatan terjadi setelah pada 6 jam tersebut. Penyebab fluktuasi terjadi sama halnya *running* pada massa fosfat rentang 20-50 g, yaitu meningkatnya massa fosfat dan amonium. Namun



ditinjau dari rata-rata massa *recovery* fosfat dan amonium yang didapatkan ditunjukkan pada Tabel 4. 7.



**Gambar 4. 11** Hasil Penelitian Massa Fosfat 50-80 g dan pH 8,5-9

**Tabel 4. 7** Massa *Recovery* Rata-rata

Massa Fosfat	Fosfat (g)	Amonium (g)
pH 7,5		
10-20 g	0,44 R1 dan 0,55 R2	2,99 R1 dan 2,19 R2
20-50 g	0,61 R1 dan 0,37 R2	2,14 R1 dan 2,26 R2
50-80 g	0,56 R1 dan 1,31 R2	2,57 R1 dan 2,03 R2
pH 8		
10-20 g	0,53 R1 dan 0,34 R2	1,89 R1 dan 1,78 R2
20-50 g	0,89 R1 dan 0,99 R2	2,70 R1 dan 2,70 R2
50-80 g	0,58 R1 dan 0,71 R2	1,76 R1 dan 1,66 R2
pH 8,5		
10-20 g	0,37 R1 dan 0,70 R2	2,62 R1 dan 3,26 R2
20-50 g	0,26 R1 dan 0,20 R2	2,96 R1 dan 1,88 R2
50-80 g	0,85 R1 dan 0,89 R2	3,56 R1 dan 2,88 R2
pH 9		
10-20 g	0,37 R1 dan 0,15 R2	2,11 R1 dan 1,52 R2
20-50 g	0,49 R1 dan 0,21 R2	2,93 R1 dan 1,36 R2
50-80 g	1,15 R1 dan 1,91 R2	2,41 R1 dan 2,16 R2

Dari tabel tersebut bahwa pada pH 7,5 dengan tiga macam massa fosfat yang berbeda menunjukkan bahwa di massa 10-20 g merupakan proses terbaik dalam *recovery* fosfat dan amonium. Rata-rata mendapatkan fosfat 0,44 di reaktor 1 dan 0,55 di reaktor 2 untuk setiap 2 jam. Sedangkan untuk amonium rata-rata mendapatkan 2,99 di reaktor 1 dan 2,19 di reaktor 2. Tiga kombinasi lain yang

terbaik yaitu pada pH 8 dan massa fosfat 10-20 dan 20-50 g, pH 8,5 dan massa fosfat yaitu massa fosfat 10-20 g, serta pada pH 9 dan massa fosfat 50-80 g.

Menurut penjelasan di atas maka dengan mengacu proses dalam *recovery* dan mempertimbangkan hasil akhir (total konsentrat) maka *set up* terbaik untuk *recovery* fosfat dan amonium yaitu pada pH 8 (massa fosfat 10-20 g dan 20-50 g) dan pH 8,5 (massa fosfat 10-20 g). Pemilihan tersebut dilakukan karena total konsentrasi fosfat terbanyak yang dapat dihasilkan dengan *set up* di atas.

## 2. Mobilitas Ion Fosfat dan Amonium

Total konsentrat pH 7,5 dan 9 baik pada massa fosfat 10-20, 20-50, dan 50-80 g menunjukkan hasil peningkatan *recovery* fosfat berdasarkan molaritas fosfat dalam *feed water*, selain itu perpindahan ion fluorida menunjukkan kecenderungan yang sama dengan *recovery* ion fosfat. Untuk pH 8 pada berbagai massa fosfat yang telah diujikan menunjukkan hasil *recovery* fosfat yang meningkat dengan meningkatnya massa fosfat yang diberikan pada *feed water*, sedangkan ion flourida yang berpindah menunjukkan hasil yang menurun dengan meningkatnya *feed water* fosfat yang diberikan. Pada pH 8,5 menunjukkan kecenderungan yang sama dengan hasil yang ditunjukkan oleh pH 8 dimana ion fluorida yang berpindah menurun seiring dengan meningkatnya massa fosfat.

*Recovery* amonium yang ditampilkan pada tabel di bawah ini menunjukkan penurunan *recovery* pada pH 7,5 – 9 seiring meningkatnya pH, dengan tingkat *recovery* terbaik pada pH 7,5 – 8,5. Untuk perpindahan ion kalsium pada kompartemen konsentrat menunjukkan bahwa meningkatnya kalsium pada konsentrat dipengaruhi turunnya kandungan amonium pada konsentrat dan sebaliknya.

**Tabel 4. 8** Molaritas  $\text{PO}_4^{3-}$  dan  $\text{NH}_4^+$  Pada *Feed Water* Massa Fosfat Rentang 10 – 20 g dan Total Konsentrat

No	pH	<i>Feed water</i> (mmol.L <sup>-1</sup> )				Total Konsentrat (mmol.L <sup>-1</sup> )			
		$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{F}^-$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{F}^-$	$\text{Ca}^{2+}$
1	7,5	9	295	9	8	1	43	2	0,75
2	8	29	65	46	117	8	99	4	0,25
3	8,5	9	291	11	5	14	78	8	0,5
4	9	7	286	9	7	2	32	3	0,25

**Tabel 4. 9** Molaritas  $\text{PO}_4^{3-}$  dan  $\text{NH}_4^+$  Pada *Feed Water* Massa Fosfat Rentang 20 – 50 g dan Total Konsentrat

No	pH	<i>Feed water</i> (mmol.L <sup>-1</sup> )				Total Konsentrat (mmol.L <sup>-1</sup> )			
		$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{F}^-$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{F}^-$	$\text{Ca}^{2+}$
1	7,5	33	217	47	67	9	107	4	0,5
2	8	27	156	5	5	15	79	5	0,5
3	8,5	7	221	19	7	1	44	3	0,3
4	9	7	191	9	7	3	39	3	0,8

**Tabel 4. 10** Molaritas  $\text{PO}_4^{3-}$  dan  $\text{NH}_4^+$  Pada *Feed Water* Massa Fosfat Rentang 50 – 80 g dan Total Konsentrat

No	pH	<i>Feed water</i> (mmol.L <sup>-1</sup> )				Total Konsentrat (mmol.L <sup>-1</sup> )			
		$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{F}^-$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{F}^-$	$\text{Ca}^{2+}$
1	7,5	15	219	17	7	2	46	3	0,4
2	8	19	216	24	11	8	78	3	0,7
3	8,5	40	265	40	67	14	101	6	0,75
4	9	37	323	7	8	6	44	6	0,5

Hasil *recovery* yang ditunjukkan pada Tabel 4. 7 – Tabel 4. 9 adalah total *recovery* fosfat, amonium, fluorida, dan kalsium yang didapatkan setelah menggabungkan konsentrat dari reaktor 1 dan 2. *Recovery* yang didapatkan merupakan hasil transport ion pada kompartemen elektroda menuju kompartemen konsentrat, dengan mengisi kompartemen konsentrat aquabidest sebanyak 3-8 L. Transfer ion pada elektrodialisis ditentukan oleh *driving force* yang berperan pada setiap komponen di larutan. Pada komponen tersebut berlaku friksi ketika berpindah dalam larutan dan membran pertukaran ion. Friksi atau hambatan yang harus dilalui oleh *driving force* untuk memindahkan komponen dapat dinyatakan sebagai mobilitas (Strathman, 2014).

Pada umumnya tipe dari transport ion elektrodialisis yaitu konveksi, migrasi, dan difusi. Konveksi terjadi pada arah grafik y yang secara mekanik dipompa melalui sel. Transport ion secara migrasi terjadi pada arah grafik x dengan kation migrasi bergerak menuju katoda dan anion bergerak menuju anoda disebabkan tegangan listrik. Difusi didorong oleh gradien konsentrasi, terutama pada arah grafik x, dan dapat menghasilkan gaya penggerak berlawanan atau dalam arah yang

sama dengan migrasi (Brewster, 2017). Dari penjelasan tersebut maka mobilitas ion dapat secara difusi, migrasi, dan konveksi.

Mobilitas fosfat dan fluorida menunjukkan bahwa pengaruh dari spesiasi ion akibat kesetimbangan ion pada pH tertentu. Pada pH 7,5-9 bentuk spesiasi ion dapat ditunjukkan melalui persamaan 4.10 – 4.12 dan Lampiran bahwa spesiasi ion fosfat pada pH 7,5 – 8 yang mendominasi adalah  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  dan  $\text{HPO}_4^{2-}$ , sedangkan pH 8,5 – 9 spesiasi ion fosfat yang berperan dalam mobilitas yaitu  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Mobilitas  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  dan  $\text{HPO}_4^{2-}$  diketahui  $0,24 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s/volt}$  dan untuk *ionic mobility* dari ion fluorida sebesar  $0,57 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s/volt}$  (Engelke, *et al.*, 1954 dan Atkins dan de Paula, 2006). Untuk amonium dan kalsium memiliki kemampuan untuk migrasi dengan *ionic mobility* sebesar  $0,76 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s/volt}$  dan  $0,61 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s/volt}$  (Vanysek, 2002).

Berdasarkan perhitungan statistik dengan regresi nonlinear untuk mengetahui pengaruh massa fosfat di setiap pH 7,5 – 9 terhadap *recovery* fosfat dan amonium serta perpindahan fluorida dan kalsium ditampilkan pada Tabel 4. 10. Pada hasil tersebut menunjukkan pengaruh positif untuk fosfat pada pH 7,5 dan 9. Hal tersebut berkaitan dengan spesiasi ion fosfat pada pH 7,5 yaitu  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  dan  $\text{HPO}_4^{2-}$  dan pH 9 adalah  $\text{HPO}_4^{2-}$ , *recovery* pada pH 9 memiliki nilai  $R_{\text{sqr}}$  94% disebabkan pH 9 mendekati pH 10. Spesiasi ion  $\text{PO}_4^{3-}$  memiliki kesetimbangan pada pH 10-12 (Canham dan Overton, 2010). Spesiasi ion  $\text{PO}_4^{3-}$  memiliki mobilitas yang lebih tinggi dari spesiasi ion lain dari fosfat yaitu sebesar  $0,9 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s/volt}$  (Engelke, *et al.*, 1954). Untuk pH 8 dan 8,5 memiliki nilai kurang dari 50%, hal tersebut menunjukkan bahwa pada pH tersebut tidak dipengaruhi massa fosfat tinggi. Sesuai dengan anak sub bab proses *recovery* fosfat dan amonium yang telah dijelaskan di atas. *Set up* yang dibutuhkan untuk pH 8 dan 8,5 diperlukan massa fosfat 20-50 g (pH 8) dan 10-20 g (pH 8 dan 8,5).

**Tabel 4. 11** Nilai R dan  $R^2$  *Recovery* Konsentrat

pH	<i>Recovery</i>	R	$R_{\text{sqr}}$	pH	<i>Recovery</i>	R	$R_{\text{sqr}}$
7,5	$\text{PO}_4^{3-}$	0,9919	98%	8,5	$\text{PO}_4^{3-}$	0,5461	30%
	$\text{F}^-$	0,9484	90%		$\text{F}^-$	0,1548	2%
	$\text{NH}_4^+$	0,5544	31%		$\text{NH}_4^+$	0,7047	50%
	$\text{Ca}^{2+}$	0,226	5%		$\text{Ca}^{2+}$	0,8833	78%

pH	Recovery	R	Rsqr	pH	Recovery	R	Rsqr
8	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,3273	11%	9	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,9707	94%
	F <sup>-</sup>	0,463	21%		F <sup>-</sup>	1	100%
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,9347	87%		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,1783	3%
	Ca <sup>2+</sup>	0,8741	76%		Ca <sup>2+</sup>	0,0524	0%

*Recovery* amonium menunjukkan hasil yang positif pada pH 8 dan 8,5, pengaruh pH pada kesetimbangan ion amonium mengakibatkan pada pH 9 *recovery* amonium untuk nilai *Rsqr* hanya 3%. Hal tersebut ion amonium berubah menjadi gas amonia pada 10,8-11,5 (Capodaglio, *et al.*, 2015). Salah satu faktor yang perlu diperhatikan yaitu volume aquabidest yang digunakan dalam penelitian reaktor. Volume maksimal untuk melarutkan ion fosfat dan amonium yang efektif untuk pembentukan struvite yaitu 3 – 4 L. Pemilihan volume aquabidest yang efektif tersebut tidak terlepas dari tingkat kepekatan fosfat dan amonium yang diinginkan untuk pembentukan struvite.

Tabel 4. 10 dan penjelasan di atas telah menjelaskan detail kecenderungan *recovery* yang dihasilkan dengan mengkondisikan massa fosfat dan pH. *Recovery* fosfat optimum dihasilkan pada 7,5 dan 9 dipengaruhi oleh massa fosfat yang diberikan. Pengaruh massa fosfat yang diberikan pada *recovery* amonium yang optimum didapatkan di pH 8 dan 8,5.

### 3. *Mass Balance* Fosfat dan Amonium

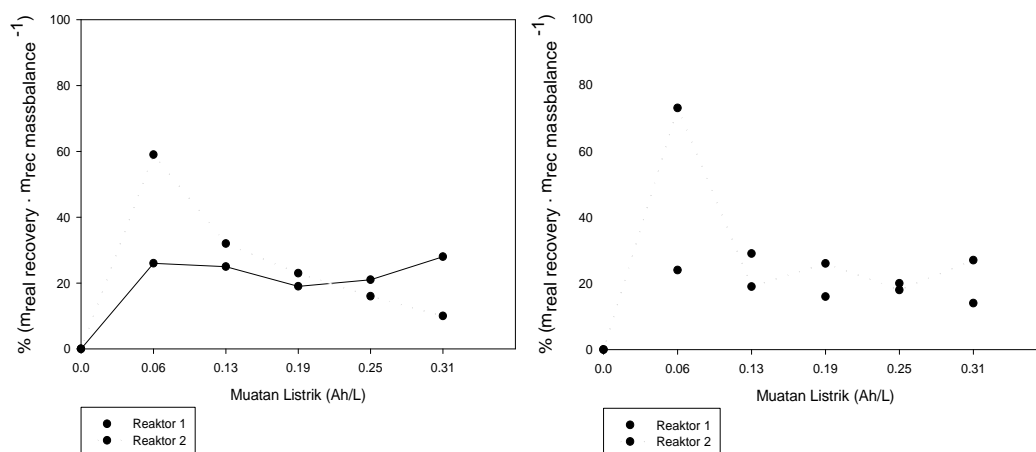
Perhitungan *mass balance* fosfat dan amonium pada reaktor 1 dan 2 bertujuan untuk mengkaji kinerja reaktor 1 dan 2 dalam *merecovery* fosfat dan amonium. Berikut ini adalah hasil perhitungan *mass balance* pada massa fosfat dan pH yang menjadi variasi penelitian.

#### a. *Massa Fosfat Rentang 10 – 20 g*

Perhitungan *mass balance* dilakukan dengan menghitung massa fosfat dan amonium sebagai karakteristik awal atau influen dan efluen pada kedua kompartemen (anoda dan katoda) di kedua reaktor (R1 dan R2) sampai pada jam ke 10. Massa yang masuk tersebut dihitung dengan sisa massa yang terkandung pada kedua kompartemen (anoda dan katoda) di kedua reaktor (R1 dan R2), kemudian dibandingkan dengan massa *recovery* yang didapatkan pada

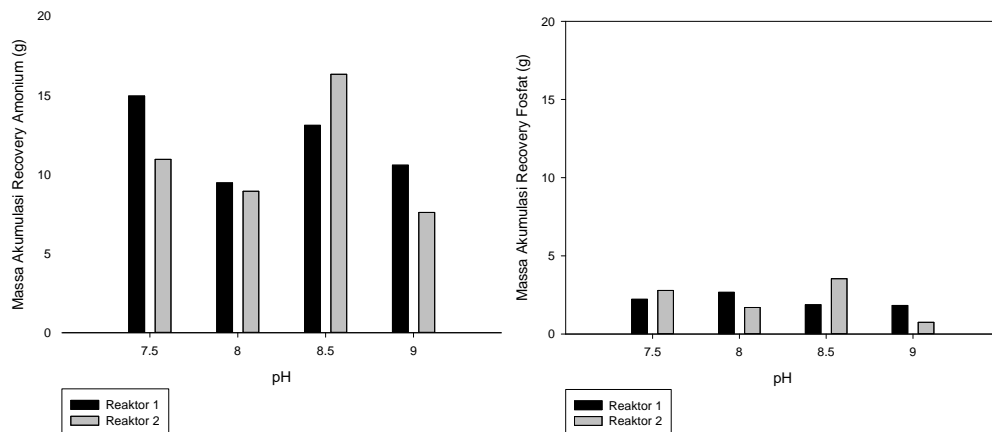
kompartemen konsentrat. Hasil penelitian dengan massa fosfat 10-20 g dan mengkondisikan pH 7,5, 8, 8,5, 9, menunjukkan bahwa perbandingan massa *recovery* tertinggi dicapai pada pH 8,5.

Pada Gambar 4. 12 menunjukkan bahwa proses *recovery* fosfat dan amonium pada pH 8,5 lebih stabil jika dibandingkan dengan pH yang telah diuji. Pada proses *recovery* fosfat dan amonium menampilkan tren peningkatan yang didapatkan hanya tercapai pada muatan listrik 0,06 Ah.L<sup>-1</sup> dan 0,13 Ah.L<sup>-1</sup>. Proses *recovery* fosfat dan amonium didukung dengan akumulasi yang ditunjukkan pada Gambar 4. 13. Akumulasi pada berbagai pH dengan massa fosfat 10-20 g menampilkan pada pH 8,5 memiliki *recovery* fosfat dan amonium yang lebih besar daripada pH yang lain. Grafik proses *mass balance* dan *recovery* PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> dan NH<sub>4</sub><sup>+</sup> pH 7,5, 8, dan 9 tercantum pada lampiran.



**Gambar 4. 12** Proses *Mass Balance* dan *Recovery* NH<sub>4</sub><sup>+</sup> dan PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> pH 8,5 pada Massa Fosfat 10 – 20 g

Ditinjau dari kemampuan reaktor dalam merecovery fosfat dan amonium dapat dilihat grafik pada setiap pH dengan massa fosfat 10-20 g. Pada grafik tersebut menampilkan hanya pada muatan listrik 0,06-0,13 Ah.L<sup>-1</sup> yang mengalami peningkatan, sehingga dapat dikategorikan kinerja reaktor tersebut baik pada muatan listrik tersebut. Pada pH 8,5 baik fosfat dan amonium pada reaktor 1 dan 2 menunjukkan kemampuan *recovery* yang seimbang. Pada reaktor 1 dan 2 *recovery* amonium berkisar  $\pm 25\%$  dan 60%, sedangkan *recovery* fosfat berkisar  $\pm 20\%$  dan 70%.



**Gambar 4. 13** Akumulasi *Recovery* NH<sub>4</sub><sup>+</sup> dan PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> pada berbagai pH – Massa Fosfat 10 – 20 g

Contoh perhitungan *mass balance* :

*Mass balance* fosfat reaktor 1 =  $X + Z1 = Y + Z2$

$$((Q_{in R1} \times C_{masuk}) + (C_{R1} \times V_{R1})) - (C_{R1} \times Q_{out R1}) = (Q_{in R2} \times C_{masuk}) + (C_{R2} \times V_{R2}) - (C_{R2} \times Q_{out R2})$$

Kesetimbangan pada Reaktor 1 (t = 120 menit) :

$$((0,25 \text{ ml/detik} \times 827 \text{ mg/L}) + (822 \text{ mg/L} \times 0,4 \text{ L})) - (822 \text{ mg/L} \times 0,18 \text{ ml/detik}) = 752 \text{ mg}$$

$$\text{Recovery massa fosfat} = \frac{R}{K_1} \frac{k}{R} \frac{(g)}{1(g)} = \frac{0,1}{0,7} \frac{(g)}{(g)} \times 100\% = 24\%$$

Kesetimbangan pada Reaktor 2 (t = 120 menit) :

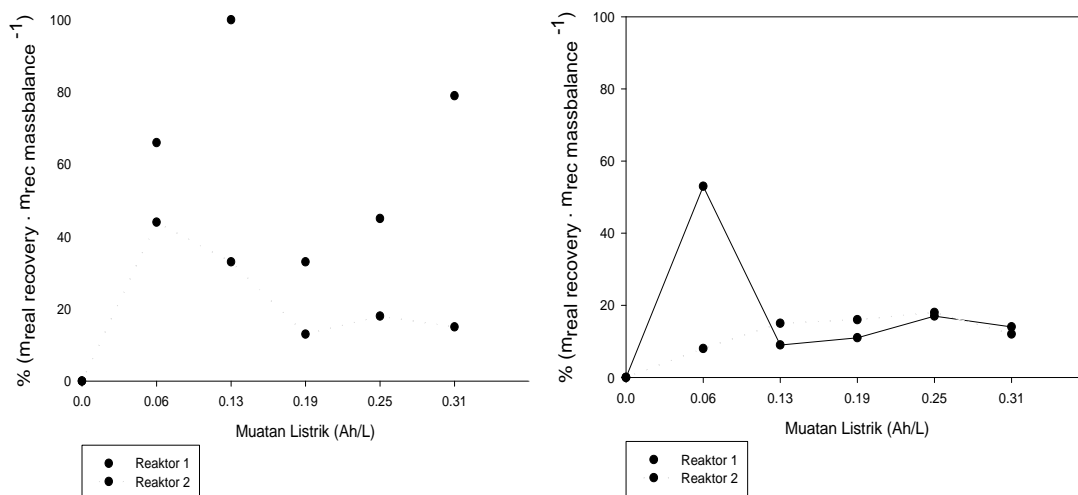
$$((822 \text{ mg/L} \times 0,18 \text{ ml/detik}) + (0,4 \text{ mL/detik} \times 684 \text{ mg/L})) - (684 \text{ mg/L} \times 0,08 \text{ mL/detik}) = 946 \text{ mg}$$

$$\text{Recovery massa fosfat} = \frac{R}{K_1} \frac{k}{R} \frac{(g)}{2(g)} = \frac{0,6}{0,9} \frac{(g)}{(g)} \times 100\% = 73\%$$

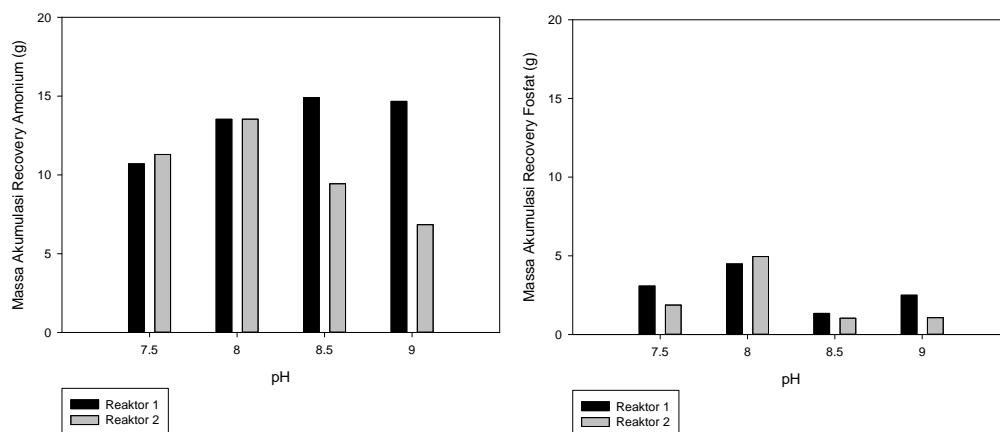
#### b. Massa Fosfat Rentang 20 – 50 g

Hasil penelitian dengan massa fosfat 20-50 g dan mengkondisikan pH 7,5, 8, 8,5, 9 pada Gambar 4. 14 dan pada Lampiran menunjukkan proses *mass balance* dan persen perbandingan massa *recovery*. Gambar 4. 15 menampilkan hasil persen perbandingan *recovery* fosfat dan amonium pada reaktor 1 dan 2 pada pH 8. Hasil ditunjukkan bahwa persen *recovery* amonium tertinggi mencapai 100 % yang

dihasilkan pada muatan listrik 0,13 Ah/L. Setelah muatan listrik 0,13 Ah/L yang diberikan persen *recovery* tidak meningkat dan cenderung untuk turun, namun pada muatan listrik 0,31 Ah/L terlihat terdapat peningkatan. Persen *recovery* fosfat menunjukkan hasil yang lebih rendah jika dibandingkan dengan persen *recovery* dari amonium pada reaktor 1, yaitu sebesar 58 % hanya pada muatan 0,06 Ah/L. Namun pada 0,13 sampai 0,31 Ah.L<sup>-1</sup>, persen *recovery* tidak signifikan.



**Gambar 4. 14** Proses *Mass Balance* dan *Recovery*  $\text{NH}_4^+$  dan  $\text{PO}_4^{3-}$  pH 8 - Massa Fosfat 20 – 50 g



**Gambar 4. 15** Akumulasi *Recovery*  $\text{NH}_4^+$  dan  $\text{PO}_4^{3-}$  pada berbagai pH - Massa Fosfat 20 – 50 g

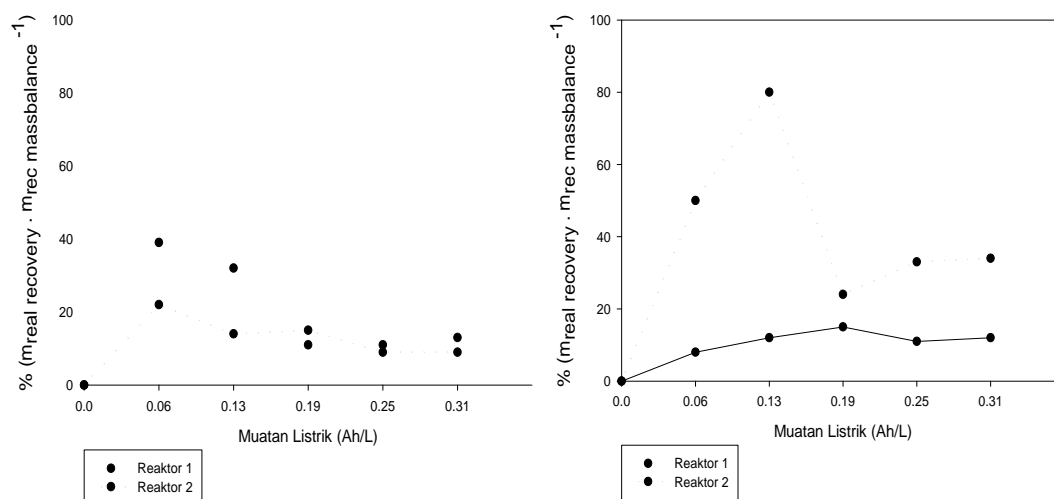
Hasil perbandingan *recovery* fosfat dan amonium pada pH 7,5, 8,5, dan 9 tidak menunjukkan *recovery* yang signifikan. Hal tersebut ditampilkan pada



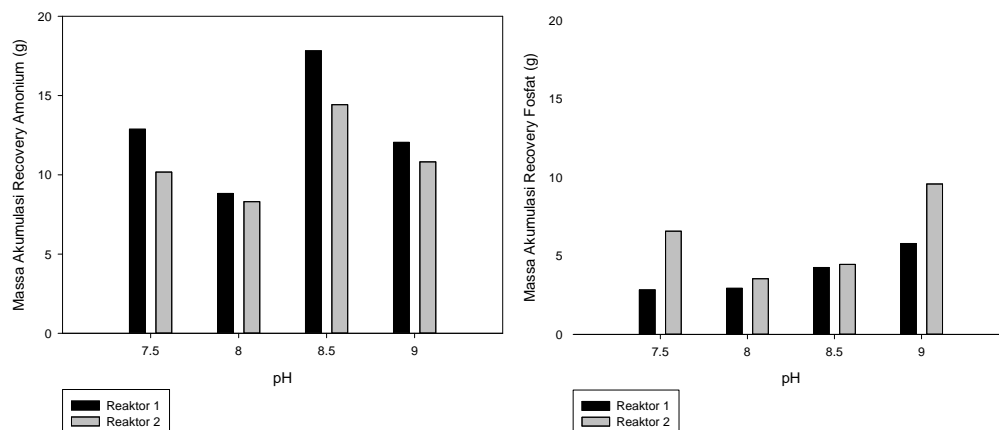
Gambar 4. 15, akumulasi *recovery* fosfat dan amonium hanya pada pH 8 yang memiliki nilai optimum. Kinerja reaktor pada massa fosfat rentang 20-50 g yang ditampilkan di bawah merupakan hasil dari mengkondisikan air limbah dengan pH 8 . Pada hasil tersebut dapat dilihat bahwa *set up* terbaik dengan persen *recovery* optimum dan *steady* adalah pH 8. Hal tersebut dikarenakan *recovery* fosfat dan amonium yang optimum dihasilkan pada reaktor 1 dan reaktor 2 sehingga nilai akumulasi *recovery* lebih tinggi dibandingkan pada pH lain.

### c. Massa Fosfat Rentang 50 – 80 g

Hasil penelitian dengan massa fosfat 50-80 g dan mengkondisikan pH 7,5, 8, 8,5, 9 ditampilkan pada Gambar 4. 16 dan Lampiran. Proses *mass balance* dan *recovery* pada pH 9 ditunjukkan Gambar 4. 16. *Recovery* optimum amonium yang dapat tercapai sebesar 20% dan 40% di 0,06 Ah.L<sup>-1</sup>. Setelah muatan listrik 0,06 Ah.L<sup>-1</sup> terjadi penurunan *recovery* sampai pada akhir *running*. Selanjutnya Gambar 4. 16, menunjukkan bahwa *recovery* optimum fosfat pada reaktor 1 dan 2 mencapai  $\pm 20\%$  dan 80%. Untuk *recovery* amonium optimum didapatkan dengan muatan listrik 0,19 Ah.L<sup>-1</sup>.



**Gambar 4. 16** Proses *Mass Balance* dan *Recovery* NH<sub>4</sub><sup>+</sup> dan PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> pH 9 pada Massa Fosfat 50 – 80 g



**Gambar 4. 17** Akumulasi *Recovery*  $\text{NH}_4^+$  dan  $\text{PO}_4^{3-}$  pada berbagai pH - Massa Fosfat 50 – 80 g

Hasil pada pH 7,5, 8, 8,5, dan 9 apabila ditinjau dari tingkat *recovery* fosfat dan amonium maka pada pH 9 menunjukkan hasil yang optimum dari kedua reaktor. Hal tersebut didukung dengan hasil pada anak subbab 1 mengenai proses *recovery* fosfat dan amonium. Proses *recovery* fosfat dan amonium menunjukkan pada pH 9 memiliki tren peningkatan yang optimum jika dibanding dengan pH lain. Selain itu Gambar 4. 17 menampilkan perbandingan akumulasi *recovery* pada berbagai pH yang menghasilkan *recovery* fosfat tertinggi didapatkan pada pH 9.

Hasil *mass balance* yang telah ditunjukkan pada gambar dan anak subbab diatas telah menampilkan bahwa terdapat kehilangan massa dari hasil *recovery* atau dari perhitungan *mass balance*. Hal tersebut tidak terlepas terbentuknya presipitat pada kompartemen. Menurut penelitian Ward, *et al.* (2018) menyebutkan bahwa indikasi kehilangan *mass balance* pada beberapa ion terjadi karena terbentuknya presipitat. Pada penelitian ini presipitat atau *slime* paling banyak terjadi pada massa fosfat 20-50 g dan 50-80 g.

Dari ketiga proses *recovery* berdasarkan massa fosfat yang diberikan yaitu 10-20, 20-50, 50-80 g menunjukkan bahwa pada kedua reaktor kinerja yang ditampilkan kurang efektif. Hal tersebut dikarenakan debit aquabidest di kompartemen tidak dikontrol sesuai dengan debit *feed water* sehingga *recovery* ion fosfat dan amonium kurang efektif. Berdasarkan proses *mass balance* tersebut

tingkat *recovery* maksimum berada pada 0,06 Ah.L<sup>-1</sup> atau pada waktu *running* 2 jam. Perhitungan *set up* debit kompartemen aquabidest sebagai berikut :

$$Q = \frac{Vt}{W} \frac{\bar{a}}{m} \frac{(L)}{r(j\bar{a})}$$

$$Q = \frac{2L}{2j\bar{a}} = 0,277 \text{ mL.s}^{-1} \quad 0,3 \text{ mL.s}^{-1} = 18 \text{ mL.menit}^{-1}$$

Selain itu untuk *set up* terbaik dipilih beroperasi dengan dua reaktor dan mengendalikan massa fosfat sesuai pH *recovery* fosfat dan amonium yang menghasilkan *recovery* optimum. Pilihan *set up* untuk menggunakan dua reaktor dengan mempertimbangkan tingkatan *recovery* fosfat dan amonium daripada hanya menggunakan satu reaktor. Berdasarkan penelitian Nindita (2016), *recovery* yang optimum dihasilkan dengan menggunakan satu reaktor elektrodialisis tanpa mengontrol massa fosfat dan pH adalah 19,45 mg/l PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> dan 122,69 mg/l NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

Ditinjau dari hasil proses *recovery*, mobilitas ion, dan *mass balance recovery* fosfat dan amonium yang optimum dihasilkan pada pH 8,5 pemberian massa fosfat 10-20 g, pH 8 massa fosfat 20-50 g, dan pH 9 massa fosfat 50-80 g. Berdasarkan fraksi relatif untuk titrasi *triprotic acid* dengan basa kuat (NaOH) maka persentase spesiasi fosfat pada pH tertentu dapat diketahui. Pada pH 7,5 kehadiran spesiasi H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 33,42% dan HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 67%, sedangkan pada pH 8 kehadiran spesiasi H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> menurun sampai 13,70% dan HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> meningkat, 86%. pH selanjutnya yaitu 8,5 spesiasi H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> hanya berkisar 4,78%, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> mendominasi sebesar 95%, dan pada pH ini terdapat sebagian kecil PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, 0,01%. Spesiasi HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> pada pH 9 tetap mendominasi yaitu sebesar 98%, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> sebesar 1,56%, dan PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, 0,04%.

Proporsi spesiasi ion fosfat pada pH 7,5-9 tersebut mempengaruhi proses *recovery* yang ditinjau dari pengikatan masing-masing ion pada polimer membran. Kiriukhin dan Collins (2002), menyebutkan bahwa radius hidrasi HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> lebih besar dari pada H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Radius hidrasi tersebut menyebabkan tingkat rejeksi yang tinggi terhadap proses filtrasi anion divalent daripada monovalent (Ballet, *et al.*, 2007). Namun demikian pada pH 8-8,5 memiliki keuntungan lain, berdasarkan prediksi teori Donnan bahwa penyerapan *co-ion* di membran akan menurun apabila muatan konsentrasi meningkat (Helfferich, 1995). Teori tersebut menunjukkan bahwa selain fosfat, amonium juga mengalami peningkatan *recovery*. Teori tersebut

telah mendukung hasil yang telah dijelaskan pada beberapa anak subbab sebelumnya yang menyatakan *recovery* amonium meningkat pada pH 8-8,5.

#### 4.3.3 Penelitian Struvite

Penelitian struvite dilakukan berdasarkan konsentrasi dan rasio molar yang dihasilkan dari konsentrat reaktor 1 dan 2 yang telah dicampur. Pengendapan struvite dilakukan secara *batch* dengan *software Phreeqc Interactive*. Berikut ini adalah Tabel 4. 12, hasil total konsentrat dari penelitian elektrodialisis. Pada tabel tersebut dengan mengacu konsentrasi fosfat yang tinggi, rasio molar fosfat dan amonium serta kecilnya konsentrasi ion pengotor maka terpilih tiga variasi pada nomer 3, 6, dan 12. Dari ketiga variasi konsentrat yang terpilih perlu dilakukan perhitungan perbandingan rasio molar magnesium sehingga presipitat yang didapatkan adalah struvite. Untuk mendapatkan prediksi presipitat yang terbentuk selain struvite perlu dilakukan simulasi menggunakan *Phreeqc*. Simulasi yang diujikan yaitu rasio magnesium dan pH.

Penambahan magnesium yang berlebih dapat meningkatkan efisiensi removal pada proses ini, akan tetapi juga dapat menurunkan kemurnian struvite yang terbentuk (Wang, *et al.*, 2006). Rasio molar magnesium yang terpakai adalah 2 dan 2,5. Berdasarkan Iswarani (2018), pemilihan variasi dengan molar rasio magnesium berlebih terbentuk presipitat struvite lebih banyak dan residual amonium dan fosfat terkecil dibandingkan dengan rasio yang lain. Termodinamika memprediksi struvite sebagai endapan dominan pada pH 8-9 dan bobierite dominan pada pH 9-10 (Warmadewanthi dan Liu, 2009). Kondisi basa untuk pembentukan struvite dalam simulasi ini adalah 8,5. Pada Tabel 4. 13 adalah hasil simulasi *Phreeqc*.

**Tabel 4. 12** Konsentrasi dan Rasio Molar Total Konsentrat

Range Fosfat Run ED	Total Konsentrat (mg.L <sup>-1</sup> )				Total Konsentrate (Rasio Molar)			
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	F <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	F <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>
10-20	721	1784	80	10	1	13	0,6	0,03
10-20	204	569	55	10	1	15	1,3	0,12
10-20*	813	1934	70	20	1	13	0,4	0,06
10-20	1370	1395	144	20	1	5	0,5	0,03

Range Fosfat <i>Run ED</i>	Total Konsentrat (mg.L <sup>-1</sup> )				Total Konsentrate (Rasio Molar)			
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	F <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	F <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>
20-50	90	779	39	30	1	46	2,2	0,79
20-50*	1286	1825	111	30	1	7	0,4	0,06
20-50	287	709	51	32	1	13	0,9	0,27
20-50	1383	1416	106	20	1	5	0,4	0,03
50-80	130	784	55	12	1	32	2,1	0,22
50-80	174	836	57	16	1	25	1,6	0,22
50-80	606	798	110	20	1	7	0,9	0,08
50-80*	731	1410	53	27	1	10	0,4	0,09

**Tabel 4. 13** Hasil Simulasi Phreeqc

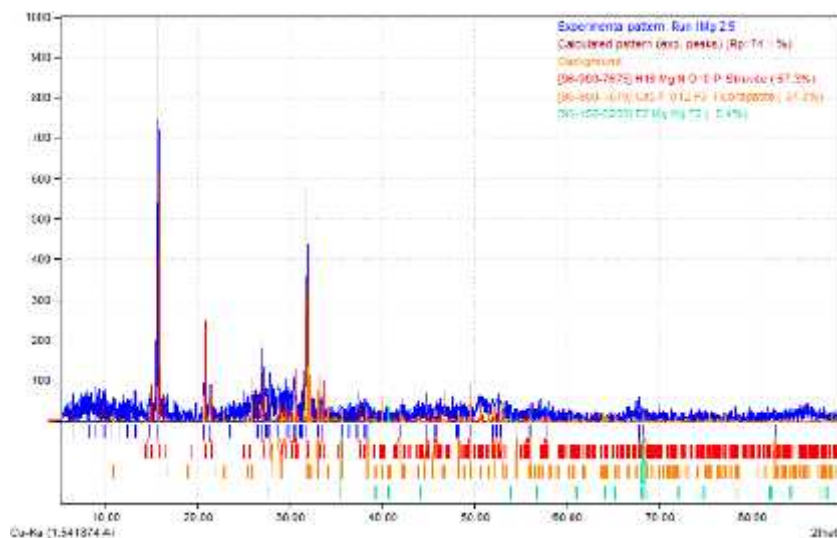
Range Fosfat <i>Run ED</i>	pH	Total Konsentrat (mg.L <sup>-1</sup> )				Rasio Magnesium	
		PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	F <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	2	2,5
10-20	7,5	813	1934	70	20	Struvite	Struvite
20-50	8,5	1286	1825	111	30	Struvite	Struvite
50-80	8	731	1410	53	27	Struvite	Struvite

Pada Tabel di atas dengan rasio molar magnesium sebesar 2 dan 2,5 serta mengkondisikan larutan konsentrat menjadi pH 8,5 menghasilkan presipitat struvite. Namun, adanya ion-ion pengotor seperti fluorida (Fitriana, 2016) dan kalsium (Ikhlas, 2017) akan mengganggu presipitasi struvite. Setelah memasukkan data-data kristal lain yang memungkinkan terbentuk pada *phreeqc*, selain struvite akan ada kristal lain yang cenderung terbentuk yaitu MgF<sub>2</sub> dan Fluorapatite. Kristal MgF<sub>2</sub> dan Fluorapatite akan terbentuk dengan porsi yang lebih kecil daripada struvite.

Pada hasil simulasi dan *running* tersebut dilakukan identifikasi presipitat menggunakan XRD. Tujuan pembacaan XRD yaitu mengamati intensitas dan posisi puncak kristal yang terbentuk (Pratama, 2015). Pembacaan XRD tersebut disempurnakan dengan menggunakan aplikasi Match!. Aplikasi Match! berfungsi untuk identifikasi fase yang terbentuk dari sampel dengan menggunakan *peak* pada grafik XRD. Hasil analisis menggunakan aplikasi Match! Ditunjukkan pada Tabel 4. 14, Gambar 4. 18 dan Lampiran.

**Tabel 4. 14** Hasil XRD dan Aplikasi Match!

No.	Rasio Molar [Mg <sup>2+</sup> ] : [NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] : [PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ]	Presipitat yang terbentuk
1.	2,5 : 13 : 1	Struvite (57,3%), Fluorapatite (37,3%), dan MgF <sub>2</sub> (5,4%)
2.	2 : 7 : 1	Fluorapatite (55,5%) dan MgNH <sub>4</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (44,5%)
3.	2 : 10 : 1	Struvite (54,6%) dan Fluorapatite (45,4%).



**Gambar 4. 18** Hasil XRD dan Identifikasi Fase Aplikasi Match!

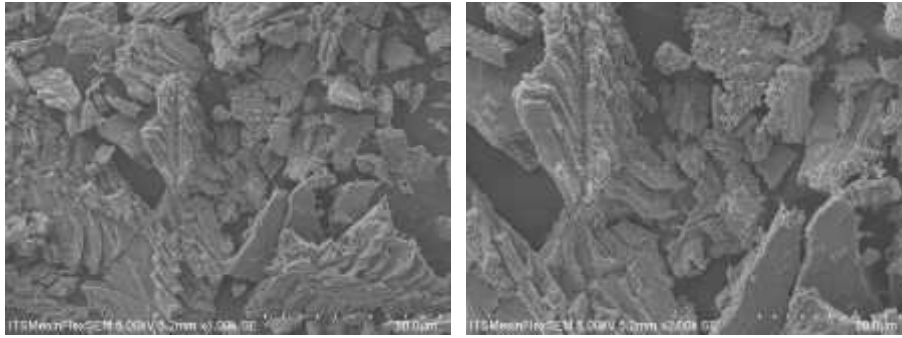
Pembacaan hasil XRD yang telah teridentifikasi fase oleh aplikasi Match! yaitu dengan *peak* yang terdeteksi oleh software. Setiap presipitat memiliki *peak-peak* yang dapat mengindikasikan bahwa presipitat uji tersebut terdiri atas beberapa persen presipitat lain. Dalam Gambar 4.18 sebagai contoh bahwa *peak* warna biru merupakan presipitat uji (sampel) yang kemudian diikuti garis *peak* warna merah yang menunjukkan kecocokan terhadap identifikasi fase struvite. Garis *peak* warna orange merupakan kecocokan presipitat uji (sampel) kedua setelah struvite yaitu fluorapatite. Identifikasi fase ketiga yaitu presipitat yang berwarna biru terang yang sesuai dengan *peak* sampel uji yaitu MgF<sub>2</sub>. Identifikasi fase tersebut menunjukkan proporsi sesuai dengan kecocokan pada identifikasi *peak* melalui persentase pada gambar yaitu Struvite (57,3%), Fluorapatite (37,3%), dan MgF<sub>2</sub> (5,4%).

**Tabel 4. 15** Penyisihan  $[\text{NH}_4^+] : [\text{PO}_4^{3-}]$ 

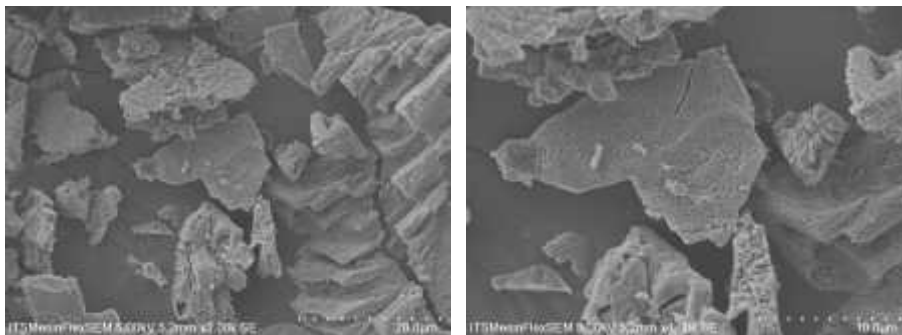
No.	Rasio Molar $[\text{Mg}^{2+}] : [\text{NH}_4^+] : [\text{PO}_4^{3-}]$	Penyisihan $[\text{NH}_4^+] : [\text{PO}_4^{3-}]$ (%)	Rasio Molar $[\text{Mg}^{2+}] : [\text{NH}_4^+] : [\text{PO}_4^{3-}]$	Penyisihan $[\text{NH}_4^+] : [\text{PO}_4^{3-}]$ (%)
1.	2 : 13 : 1	28 : 93	2,5 : 13 : 1	27 : 97
2.	2 : 7 : 1	26 : 95	2,5 : 7 : 1	25 : 99
3.	2 : 10 : 1	30 : 98	2,5 : 10 : 1	20 : 99

Tabel 4. 15 menampilkan persentase penyisihan amonium dan fosfat setelah dilakukan pengendapan struvite. Hasil menunjukkan bahwa persentase penyisihan optimum dihasilkan pada rasio magnesium 2 untuk amonium, sedangkan untuk fosfat dihasilkan pada rasio magnesium 2,5. Pada penelitian Iswarani (2018) dan Warmadewanthi dan Liu (2009), menjelaskan bahwa semakin besar rasio molar magnesium semakin berkurang persentase penyisihan amonium. Jika membandingkan presipitat yang terbentuk, pada rasio molar 2,5 : 13 : 1 ( $[\text{Mg}^{2+}] : [\text{NH}_4^+] : [\text{PO}_4^{3-}]$ ) lebih banyak menghasilkan struvite (57,3%) tetapi juga menghasilkan presipitat lain yaitu fluorapatite dan  $\text{MgF}_2$ . Hal tersebut terjadi karena struvite dan fluorapatite memiliki waktu induksi yang berbeda.

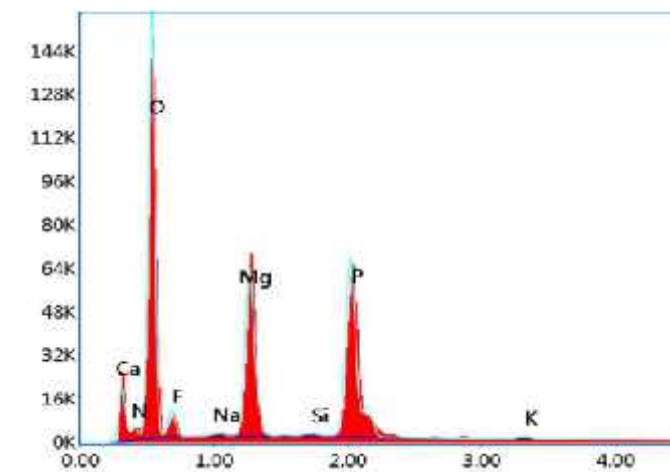
Menurut Kabdasli, *et al* (2006), waktu induksi struvite cenderung stabil pada menit 15-80 menit. Presipitat fluorapatite membutuhkan waktu 40 menit untuk proses induksi (Deng, *et al.*, 2016). Waktu induksi tersebut merupakan salah satu faktor struvite terbentuk lebih banyak daripada fluorapatite. Hasil XRD diperkuat oleh hasil morfologi kristal melalui SEM dan EDX spektrum. Berdasarkan hasil morfologi kristal yang dihasilkan pada rasio molar 2,5:13:1 ( $[\text{Mg}^{2+}] : [\text{NH}_4^+] : [\text{PO}_4^{3-}]$ ) menunjukkan *amorphous* kristal struvite. Pada Gambar 4. 27 dan 4. 28 menampilkan kristal yang tidak beraturan, meskipun hal tersebut telah disampaikan oleh Rahman, *et al.* (2011) dan Kim, *et al.* (2004). Namun, ion kalsium dan fluorida mempengaruhi bentuk kristal struvite. Hasil EDX menampilkan bahwa selain unsur Mg, N, P, O terdapat unsur Ca dan F yang mempengaruhi terbentuknya presipitasi.



**Gambar 4. 19** SEM Struvite Perbesaran 1000x dan 2000x Perbandingan 2,5 : 13 :  
1 ( $[\text{Mg}^{2+}] : [\text{NH}_4^+] : [\text{PO}_4^{3-}]$ )



**Gambar 4. 20** SEM Struvite Perbesaran 2000x dan 4000x Perbandingan 2,5 : 13 :  
1 ( $[\text{Mg}^{2+}] : [\text{NH}_4^+] : [\text{PO}_4^{3-}]$ )



**Gambar 4. 21** EDX Spektrum Struvite Perbandingan 2,5 : 13 : 1 ( $[\text{Mg}^{2+}] : [\text{NH}_4^+] : [\text{PO}_4^{3-}]$ )



Berdasarkan Gambar di atas menjelaskan bahwa kristal struvite telah dilapisi unsur-unsur pengotor dari pembentukan struvite. Pada penelitian Le Corre, *et al.* (2005) menggambarkan bahwa waktu induksi nukleus kristal struvite terjadi kurang dari 2 menit apabila tanpa kehadiran unsur-unsur pengotor terutama kalsium. Kehadiran ion-ion pengotor menyebabkan waktu induksi kristal struvite meningkat. Selain itu ukuran kristal yang dipengaruhi oleh kalsium menampilkan aglomerasi partikel sehingga persentase partikel individu menurun dibandingkan dengan aglomerat.

Keberadaan kalsium dan fluorida pada *running* rasio molar 2,5 : 13 : 1 ( $[Mg^{2+}] : [NH_4^+] : [PO_4^{3-}]$ ) sebesar 20 mg.L<sup>-1</sup> dan 70 mg.L<sup>-1</sup> menunjukkan potensi terbentuknya *apatite* pada kristal struvite. Menurut Jones (2002), ion pengotor dalam larutan dapat mengendap sehingga mempengaruhi laju pertumbuhan kristal karena menghambat tempat pertumbuhan aktif kristal. Koutsoukos, *et al.* (2003) menambahkan dalam pembentukan kristal struvite, senyawa pengotor dapat mengganggu dan terabsorpsi pada permukaan kristal dan menghambat pembentukan struvite karena ikatan fosfat.

#### 4.3.4 Kebutuhan Energi

Kebutuhan energi tidak terlepas dari proses *recovery* dengan menggunakan reaktor elektrodialisis. Nindita (2016) menyebutkan bahwa kelayakan suatu proses selain dilihat dari aspek teknis juga perlu suatu justifikasi dari aspek ekonomi. Dari aspek teknis, kebutuhan energi yang diperlukan untuk melakukan operasional penelitian dengan kuat arus 0,75 A, tegangan listrik sebesar 24 volt, dan debit 0,1 mL.s<sup>-1</sup> adalah 45 kWh/m<sup>3</sup>. Pada penelitian skala lab ini diperlukan energi sebesar 45 kWh/m<sup>3</sup> dan *recovery* optimum yang dihasilkan yaitu  $\pm 1300$  mg.L<sup>-1</sup> PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> dan 1900 mg.L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

Perhitungan dari aspek ekonomi dengan menggunakan tarif dasar listrik (Permen ESDM No. 31 Tahun 2014) pada operasional skala lab, yaitu Rp 66.000 / hari. Sedangkan untuk memperhitungkan operasional pada skala lapangan dengan luas membran efektif, kuat arus, dan tegangan listrik yang sama dari skala lab. Namun perhitungan skala lapangan disesuaikan dengan debit atau volume air limbah yang dihasilkan oleh PT. Petrokimia, berikut adalah detail perhitungan.

**Tabel 4. 16** Kebutuhan Energi dan Aspek Ekonomi Skala Lab dan Lapangan

No.	Kebutuhan Energi	Tarif Listrik
1.	<p>Skala Lab 1 reaktor :</p> <p>Luas membran = 200 cm<sup>2</sup> Kuat arus = 0,75 A Tegangan = 24 V Debit reaktor = 0,1 mL.s<sup>-1</sup>    0,36 x 10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup>/jam Apabila dioperasikan selama 10 jam : Kapasitas reaktor = 0,36 x 10<sup>-2</sup> m<sup>3</sup> Kebutuhan energi = 45 kWh/m<sup>3</sup></p>	Rp 66.000 / hari
2.	<p>Skala Lapangan 1 reaktor :</p> <p>Luas membran = 200 cm<sup>2</sup> Kuat arus = 0,75 A Tegangan = 24 V Debit reaktor = 0,1 mL.s<sup>-1</sup>    0,36 x 10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup>/jam Debit AL PT. Petrokimia = 150 m<sup>3</sup>/bulan Apabila dioperasikan per hari : Volume AL PT. Petrokimia = 5 m<sup>3</sup> Maka diperlukan 1.389 reaktor Kebutuhan energi = (Q<sub>Lap</sub> : Q<sub>Lab</sub>) x kebutuhan energi lab x <i>scale up factor</i> = (600) x 45 x 3 = 54.000 kWh</p>	Rp 118.827.000/ hari

Perhitungan tersebut menunjukkan bahwa kebutuhan energi dan tarif listrik yang diperlukan untuk mengolah air limbah PT. Petrokimia akan membutuhkan lebih banyak energi untuk mengolah atau *recovery* fosfat dan amonium. Berdasarkan penelitian Ward, *et al.* (2018) menyatakan bahwa konsumsi energi reaktor elektrodialisis lebih kecil jika dibandingkan dengan pengolahan lain (lumpur aktif dan aerasi) untuk  $\text{NH}_4\text{-N}$ .

## BAB 5

### KESIMPULAN DAN SARAN

#### 5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian ini dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut

1. Pengaruh pH pada kinerja elektrodialisis terhadap *recovery* fosfat dan amonium ditunjukkan dengan stabilnya tren peningkatan dan tingkat total konsentrat. Pada pH 8-8,5 menunjukkan tren peningkatan optimum dengan mobilitas ion untuk migrasi.
2. Pengaruh massa fosfat pada kinerja reaktor elektrodialisis yaitu meningkatnya massa fosfat menyebabkan fluktuasi dalam *merecovery* fosfat dan amonium. Proses *recovery* fosfat dan amonium lebih stabil didapatkan pada massa fosfat rentang 10-20 dan 20-50 g.
3. Rasio molar  $[Mg^{2+}] : [NH_4^+] : [PO_4^{3-}]$  yang optimum untuk pengendapan struvite menggunakan hasil *recovery* elektrodialisis yaitu 2,5 : 13 : 1.

#### 5.2 Saran

Saran yang diberikan untuk penelitian selanjutnya adalah sebagai berikut :

1. Pemilihan untuk *running* penelitian selanjutnya yaitu pH 8 dan massa fosfat 10-20, 20-50 g serta pH 8,5 dan massa fosfat yaitu 10-20 g. Pemilihan kombinasi tersebut menghasilkan proses *recovery* yang stabil, hal tersebut ditunjukkan pada rasio molar yang dihasilkan akan memenuhi kebutuhan terbentuknya struvite.
2. Berdasarkan grafik *mass balance* dan proses *recovery* terdapat fluktuasi yang ditunjukkan pada 2-6 jam *running*. Oleh karena itu, untuk mengurangi adanya fluktuasi *recovery* perlu dilakukan penelitian dengan penggunaan pompa peristaltik pada kompartemen konsentrat pada debit 18 mL.menit<sup>-1</sup>.
3. Permasalahan yang terjadi pada *feed water* yaitu terdapatnya endapan. Endapan pada *feed water* tersebut akan mengganggu pada fungsi membran sehingga proses *recovery* tidak efisien. Oleh karena itu, diperlukan

pretreatment yang diperlukan untuk menjamin *feed water* pada konsentrasi yang lebih stabil terutama dengan menggunakan pengadukan dan filtrasi.

## DAFTAR PUSTAKA

- Abdelrazig, B. E. I. dan Sharp, J. H. (1988). "Phase Changes on Heating Ammonium Magnesium Phosphate Hydrates". *Thermochimica Acta*, Vol 129, hal. 197- 215.
- Abou, A. S, Peng, C., Almeria, J. O., Xu, H. (2012). "Effect of pH on Separation of Pb (II) And  $\text{NO}_3^-$  From Aqueous Solutions using Electrodialysis". *Desalination* No. 285, hal 46-53.
- Ahmad, K., Kassim, K. K., Taha, M. R. (2006). "Electroosmotic Flows And Electromigrations During Electrokinetic Processing Of Tropical Residual Soil". *Malaysian Journal of Civil Engineering*, Vol 18, No. 2, hal 74-88.
- Alchin, D. (2001). *Ion Exchange Resins*. Service Chemist, Drew New Zealand.
- Ali, M. B. S., Mnif, A., Hamrouni, B., Dhahbi, M. (2010). "Electrodialysis Desalination of Brackish Water : Effect of Process Parameters and Water Characteristics". *Ionics (Kiel)*, Vol 16, hal 621-629.
- Anonim. (2008). *Ion Exchange*. Delfgauw, Deutch.
- Anonim. (2016). *State of The Fertilizer Industry Report*. The Fertilizer Institute, Amerika.
- Anonim. (2012). *Eco-Friendly Extraction Of Strivite Fertilizer From Sewage*.  
<http://www.robaid.com/tech/eco-friendly-extraction-of-strivite-fertilizer-from-sewege.html>  
Diakses pada tanggal 20 Agustus 2017.
- APHA, AWWA, WEF. (2005). *Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater. 21st Ed*. American Public Health Association, Washington D.C.
- Atkins, P dan de Paula, J, (2006). *Physical Chemistry*. W. H. Freeman., New York.
- AWWA. (1995). *Electrodialysis and Electrodialysis Reversal: M 38*. American Water Works Association, Amerika.
- Baker, R. W, (2004). *Membrane Technology and Applications 2nd Ed*. John Wiley and Sons, Ltd., England.

- Ballet, G. T., Hafiane, A., dan Dhahbi, M. (2007). "Influence of Operating Conditions on The Retention of Phosphate in Water by Nanofiltration". *J. Membr. Sci*, Vol 290, hal 164-172.
- Banasiak, L. J., Kruttschnitt, A. I., Schafer. (2007). "Desalination Using Electrodialysis as a Function of Voltage and Salt Concentration". *Desalination*, Vol. 205, hal 38-46.
- Battistoni, P., Deangalis, A., Pavan, P., Prisciandaro, M., dan Cecchi, F. (2001). "Phosphorus Removal From A Real Anaerobic Supernatant By Struvite Crystallization". *Water Res.*, Vol. 35, hal 2167-2178.
- Battistoni, P., Pavan, P., Prisciandar, M., dan Cecchi, F. (2000). "Struvite Crystallization: A Feasible and Reliable Way to Fix Phosphorus in Anaerobic Supernatants". *Water Resources*, Vol. 34, No. 11, hal 3033-3041.
- Bazinet, L. dan Farias, A. M. (2005). "Effect Of Calcium And Carbonate Concentrations On Cationic Membrane Fouling During Electrodialysis". *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 281, No. 1, hal. 188-196.
- Bernades, A. M., Rodrigues, M. A. S., dan Ferreira, J. Z. (2014). *Electrodialysis and Water Reuse, Novel Approaches*. Springer Heidelberg New York Dordrecht, London.
- Booker, N. A., Priestley, A. J., dan Fraser, I. H. (1999). "Struvite Formation In Wastewater Treatment Plants: Opportunities For Nutrient Recovery". *Environmental Technology*, Vol. 20, hal. 777-782.
- Booram C. V., Smith R.J. and Hazen T.E., (1975). "Crystalline Phosphate Precipitation From Anaerobic Animal Waste Treatment Lagoon Liquors". *Trans. ASAE*, Vol. 18, hal 340-343.
- Brewster, E., T. (2017), *Nutrient Recovery from Wastewater using Electrodialysis*. Tesis. The University of Queensland, Queensland, Australia.
- Buchanan, J. R., Mote, C. R., dan Robinson, R. B. (1994). "Thermodynamics Of Struvite Formation". *Trans. ASAE*, Vol 37, No. 2, Hal 617–621.
- Bums, R., Moody, L., Walker, F., and Raman, D. (2001). "Laboratory And In-Situ Reductions Of Soluble Phosphorus In Swine Waste Slurries". *Environ. Technol*, Vol 22, No. 11, hal 1213-1278.

- Canham, G. R and Overton, T., (2010). *Descriptive Inorganic Chemistry*. W. H. Freeman and Co., New York.
- Capodaglio, A. G., Hlavinck, P., Raboni, M. (2015). “Physico-Chemical Technologies For Nitrogen Removal From Wastewaters: A Review”. *Ambiente & Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, Vol. 10, No. 3.
- Celen, I., Buchanan, J. R., Burns, R. T., Robison, R. B., and Raman, D. R. (2007). “Using Chemical Equilibrium Model To Predict Amendments Required To Precipitate Phosphorus As Struvite In Liquid Swine Manure”. *Water Research*, Vol 41, No. 8, hal 1689–1696.
- Chimenos, J. M., Fernandez, A. I., Hernandez, A., Haurie, L., Espiell, F., dan Ayora, C. (2006). “Optimization Of Phosphate Removal In Anodizing Aluminum Wastewater”. *Water Res.* Vol. 401. Hal. 137–143
- Choi, J. H., Lee, H. J., dan Moon, S. H. (2001). “Effects of Electrolytes on The Transport Phenomena in a Cation-Exchange Membrane”. *J. Colloid Interface Sci*, Vol 238, hal 188–195.
- Culp, R. L dan Culp, G. L. (1971). *Advanced Wastewater Treatment*. Van Nostrand Reinhold, New York.
- De Lucia, M. dan Kuhn, M. (2013). “Coupling R and PHREEQC: Efficient Programming of Geochemical Models”. *Energy Procedia*, Vol. 40, hal 464-471.
- Demeestere, K., Smet, E., Van Langenhove, H., dan Galbacs, Z. (2001). “Optimalisation of Magnesium Amonium Fosfat precipitation and its Applicability to the Removal of Amonium”. *Environmental Technology*, Vol. 22, No. 12, hal. 1419-1428.
- Deng, L., Liu, Y., Huang, T., dan Sun, T. (2016). “Fluoride Removal by Induced Crystallization using Fluorapatite / Calcite Seed Crystals”. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 287, hal. 83-91.
- Dhaka, S. (2010), *A Laboratory Study of Struvite Precipitation for Phosphorus Removal from Concentrated Animal Feeding Operation Wastewater*. Thesis Masters. Missouri University of Science and Technology, Missouri.

- Diwani, G. E., Rafie, S. E., Ibiari, N. N. E., El-Aila, dan H. I. (2007). "Recovery Of Ammonia Nitrogen From Industrial Wastewater Treatment As Struvite Slow Releasing Fertilizer". *Desalination*, Vol. 214, hal 200–214.
- Długolecki, P. E. (2009), *Mass Transport In Reverse Electrodialysis For Sustainable Energy Generation*. Tesis Masters. University of Twente, Enschede.
- Długolecki, P., Anet, B., Metz, S. J., Nijmeijer, K., dan Wessling, M. (2010). "Transport Limitations in Ion Exchange Membranes at Low Salt Concentrations". *Journal of Memb. Sci*, Vol 346, hal 163–171.
- Dohring, H. dan Dixon, J. (2012). *Precipitation : Prediction, Formation, and Environmental Impact*. Nova Science Publishers, Inc., New York.
- Doyle, J. D. dan Parsons, S. A. (2002). "Struvite Formation, Control and Recovery". *Water Research*, Vol. 36, No, 16, hal. 3925-3940.
- Driver, J., Lijmbach, D., dan Steen, I. (1999). "Why Recover Phosphorus For Recycling And How. *Environ. Technol.*, Vol 20, No. 7, hal 651-662.
- Dziubakiewicz, L. dan Buszewski, B. (2013). *Principles of Electromigration Techniques, Chapter 2*. Electromigration Techniques, Springer Series in Chemical Physics 105.
- El Diwani, G., El Rafie, Sh., El Ibiari, N. N, dan El-Aila, H. I. (2007). "Recovery of Ammonia Nitrogen from Industrial Wastewater Treatment as Struvite Slow Releasing Fertilizer". *Desalination*, Vol. 214, hal 200-214.
- Eliaz, N. dan Sridhar, T. M. (2008). "Electrocrystallization of Hydroxyapatite and Its Dependence on Solution Condition". *Cryst. Growth. Des.*, Vol 8, No. 11, hal 3965-3977.
- Engelke, J. L, dan Strain H. H. (1954). "Electrical Mobility of Phosphate Ions In Paper Electrochromatography". *Anal Chem.*, Vol 26, Issues 1872, hal 4.
- Ergun, E., Tor, A., Cengeloglu, Y., dan Kocak, I. (2008). "Electrodialytic Removal Of Fluoride From Water: Effects Of Process Parameters and Accompanying Anions". *Sep Purif Technol.*, Vol 64, Issues 147, hal 53.
- Farrell, S., Hesketh, R. P., dan Slater, C. S. (2003). "Exploring the Potential of Electrodialysis". *Chemical Engineering Education.*, Vol. 37, No. 1, hal 52-59.



- Femmer, R., Mani, A., and Wessling, M. (2015). "Ion Transport Through Electrolyte/Polyelectrolyte Multi-Layer". *Scientific Reports.*, Vol 5, hal 11583.
- Fitriana, A. R. (2016), *Penurunan Kadar Amonium dan Fosfat pada Limbah Cair Industri Pupuk*. Tugas Akhir. ITS, Surabaya.
- Fujimoto, N., Mizuochi, T. dan Togami, Y. (1991). "Phosphorus Fixation In The Sludge Treatment System Of A Biological Phosphorus Removal Process". *Water Sci Tech.*, Vol. 23, No. 4-6, hal 635-640.
- Gangchoon, L. (2011). "Effects of Operating Parameters on The Removal Performance of Electrodialysis for Treating Wastewater Containing Cadmium". *Journal of Desalination and Water Treatment*, Vol 35, hal 150-157.
- Hao, X. D., Wang, C. C., Lan, L., dan Loosdrecht, M. C. M. V. (2008). "Struvite Formation, Analytical Methods and Effects of pH and  $\text{Ca}^{2+}$ ". *Water Science and Technology*, Vol 58, hal 1687-1692.
- Hem, J. D dan Cropper, W. H. (1960). "Survey of Ferrous-Ferric Chemical Equilibria and Redox Potentials". *Geological Survey Water-Supply Paper*, Vol. 1459-A.
- Helfferich, F. (1995). *Ion Exchange*. Dover Publication, New York.
- Ikhlas, N. dan Warmadewanthi. (2017). "Removal of Ammonium and Phosphate from Fertilizer Industry Wastewater Using Struvite Precipitation Method". *J. Appl. Environ. Biol. Sci.*, Vol 7, No. 2, hal 158-162.
- Ikhlas, N. (2017), *Pengaruh pH, Rasio Molar, Jenis Presipitan, dan Ion Pengganggu dalam Recovery Amonium dan Fosfat Pada Limbah Cair PT. Petrokimia Gresik dengan Metode Presipitasi*. Tesis. ITS, Surabaya.
- Ionics Inc. (1984), *Electrodialysis-Electrodialysis Reversal Technology*. Ionics Inc. Watertown, Massachusetts.
- Ippersiel, D., Mondor, M., Lamarche, F., Tremblay, F., Dubreuil, J., dan Masse, L. (2012). "Nitrogen Potential Recovery And Concentration Of Ammonia From Swine Manure Using Electrodialysis Coupled With Air Stripping". *Journal of Environmental Management*, Vol 95, hal S165-S169.

- Iswarani, W. P. (2018), *Recovery Fosfat dari Limbah Cir Industri Pupuk menggunakan Teknik Presipitasi dan Penambahan Aerasi*. Tugas Akhir. ITS, Surabaya.
- Ji Hee, M. dan Han Seung, K. (2012). "Effect of Operating Conditions on The Treatment of Brackish Groundwater by Electrodialysis". *Journal of Desalination and Water Treatment*, Vol 51. Hal 5132-5137.
- Jones, A. G. (2002). *Crystallization Process System*. Butterworth Heinemann, Inggris.
- Kabay, N., Yuksel, M., Samatya, S., Yuksel, U. (2007). "Removal of Nitrate From Ground Water by A Hybrid Process Combining Electrodialysis and Ion Exchange Processes". *Separation Science and Technology Journal*, Vol 42, hal. 2615-2627.
- Kabdasli, I., Parson, S. A., Tunay, O. (2006). "Effect of Major Ions on Induction Time of Struvite Precipitation". *Croat. Chem. Acta*. Vol 79, hal. 243-251.
- Karimi, L. (2015). *Theoretical, Experimental, and Predictive Model for Ion Removal in Electrodialysis and Electrodialysis Reversal*. New Mexico State University, Las Cruces.
- Karimi, L. dan Ghassemi, A. (2016). "How Operational Parameters and Membrane Characteristics Affect the Performance of Electrodialysis Reversal Desalination Systems: The State of the Art". *Journal of Membrane Science and Research*, Vol 2, hal 111-117.
- Khaodhiar, S., Jerapan, P., Pluettanopatchai, T., Netvichian, R. and Charoensaeng, A. (2010). "Nutrient Recovery Of The Effluent Of Anaerobic Wastewater Treatment From Swine Farm By Magnesium Ammonium Phospahte Precipitation", *The 9th International Conference on EcoBalance*, Tokyo.
- Kim, B. U., Lee, W. H., Lee, H. J., dan Rim, J. M., (2004). "Ammonium Nitrogen Removal from Slurry –Type Swine Wastewater by Pretreatment Using Struvite Crystallization for Nitrogen Control of Anaerobic Digestion". *Water Sci. Technol.*, Vol 49, hal 215-222.
- Kim, J. O., Jung, J. T., Chung, J. W. (2007). "Treatment Performance Of Metal Membrane Microfiltration and Electrodialysis Integrated System For Wastewater Reclamation". *Desalination*, Vol. 202, hal 343-350.

- Kim, Y., Walker, S. W., Lawler, D. F. (2012). "Competitive Separation Of Di- Vs. Mono-Valent Cations In Electrodialysis: Effects Of The Boundary Layer Properties". *Water Res.* Vol 46, hal 2042–2056.
- Kim, D., Min, K. J., Lee, K., Yu, M. S., Park, K. Y. (2016). "Effects of pH, Molar Ratios and Pre-Treatment On Phosphorus Recovery Through Struvite Crystallization from Effluent of Anaerobically Digested Swine Wastewater". *Journal of Environ. Eng. Res.*, Vol 22, No. 1, hal 12-18.
- Kiriukhin, M. Y., dan Collins, K. D. (2002). "Dynamic Hydration Numbers for Biologically Important Ions". *Biophys. Chem.* Vol 99, hal 155-168.
- Koutsoukos, P. G., Kofina, A. N., Klepetsanis, P. G. (2003). "Exploration of Alternatives for Phosphorus Recovery from Wastewater by Crystallisation". Seminar WASIC, Turki.
- Le Corre, K. S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., dan Parsons, S. A. (2005). "Impact of Calcium on Struvite Crystal Size, Shape, and Purity". *Journal of Crystal Growth*, Vol 283, hal 514-522.
- Lee, S. I., Weon, S. Y., Lee, C. W., Koopman, B. (2003). "Removal of Nitrogen and Phosphate from Wastewater by Addition of Bittern". *Chemosphere*, Vol 51, hal 265–271.
- Li, Z., Ren, X., Zou, J., Liu, Y., Duan, E., Yang, J., Chen, P. dan Wang, Y. (2012). "Struvite Precipitation for Ammonia Nitrogen Removal in 7-Aminocephalosporanic Acid Wastewater". *Molecules*, Vol. 17, No. 4, hal. 2126-2139.
- Lowenthal, R. E., Kornmuller, U. R. C., dan Heerden, E. P. (1994). "Modelling Struvite Precipitation In Anaerobic Treatment Systems". *Water Sci Technol.*, Vol 30, No. 12, hal 107-116.
- Nelson, N. O., Mikkelsen, R. L., dan Hesterberg, D. L. (2003). "Struvite Precipitation In Anaerobic Swine Lagoon Liquid: Effect of pH And Mg:P Ratio and Determination of Rate Constants". *Bioresour. Technol.*, Vol 89, hal 229-236.
- Nindita, C. S. (2016). *Penyisihan Ion Fosfat, Flourida, Kalsium Pada Air Limbah Fosfat PT. Petrokimia Gresik dengan Metode Elektrodialisis*. Tugas Akhir. ITS, Surabaya.

- Noble, R. D. dan Stern, S. A. (1995). *Membrane Separations Technology : Principles and Applications*. Elsevier, New York.
- Novalin, S., Kongbangkerd, T., Reisinger, M., Pruksasri, S. (2017). "Integration Of Electrodialysis Into an Enzymatic Synthesis for The Separation of Phosphate from Glucose-1-Phosphate". *Separation and Purification Technology*, No. 182, hal 224-229.
- Machuca, L. dan Fara, V. (2014). "Combination Of Electrodialysis And Electrodeionization For Treatment Of Condensate From Ammonium Nitrate Production". *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, Vol 8, No 6, hal 485-487.
- Manninen, A., Kangas, J., Linnainmaa, M., dan Savolainen, H. (1989). "Ammonia In Finish Poultry Houses: Effects Of Litter On Ammonia Levels And Their Reduction By Technical Binding Agents". *Am. Ind. Hyg. Assoc.*, Vol 50, hal 210-215.
- Maqueda, C., Perez Rodriguez, J. L., dan Lebrato, J. (1994). "Study of Struvite Precipitation in Anaerobic Digesters". *Water Research*, Vol 28, Hal 411-416.
- Membrane International, Inc., (2017), *Anion-Cation Exchange Membranes Technical Specifications*. Membrane International, Inc., Ringwood, New Jersey.
- Mohajit, K., Bhattarai, E., Taiganides, P., dan Yap, B. C. (1989). "Struvite Deposits In Pipes And Aerators". *Biol Wastes*, Vol. 30, No. 2, hal 133-147.
- Momberg, G.A. dan Oellermann, R. A. (1992). "The Removal of Phosphate by Hydroxyapatite and Struvite Crystallisation in South Africa". *Water Science Technology*, Vol 26, hal. 987 – 996.
- Mondor, M., Masse, L., Ippersiel, D., Lamarche, F., dan Mass'e, D. I. (2008). "Use Of Electrodialysis And Reverse Osmosis For The Recovery And Concentration Of Ammonia From Swine Manure". *Bioresour. Technol.*, Vol 99, No.15, hal 7363-7368.
- Mondor, M., Ippersiel, D., Lamarche, F. dan Masse, L. (2009). "Fouling Characterization Of Electrodialysis Membranes Used For The Recovery And Concentration Of Ammonia From Swine Manure". *Bioresource Technology*, Vol 100, No. 2, hal 566-571.

- Moon, P., Sandí, G., Stevens, D., Kizilel, R. (2004). "Computational Modeling Of Ionic Transport In Continuous And Batch Electrodialysis". *Sep. Sci. Technol.*, Vol 39, hal 2531–2555.
- Morel, F. M. M. dan Hering, J. G. (1993). *Principles and Applications of Aquatic Chemistry*. 2nd Ed". John Wiley, New York.
- Moussa, B. S., Maurin, G., Gabrielli, C., Amor, B. M. (2006). "Electrochemical Precipitation of Struvite". *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol 9, No. 6, hal 97-101.
- Münch, von E. dan Barr, K. (2001). "Controlled Struvite Crystallization for Removing Phosphorus from Anaerobic Digester Sidestreams". *Water Res.*, Vol. 35, No. 1, hal. 151-159.
- Murray, P., Cobban, B. and Faller, K. (1996). *Electrodialysis and Electrodialysis Reversal, AWWA Manual M 38*. American water works association, Amerika.
- Murray, K. dan May, P., M. (1996). *Joint Expert Speciation System (JESS). An International Computer System For Determining Chemical Speciation In Aqueous And Non-Aqueous Environments*. Murdoch University, Western Australia dan South Africa.
- Musvoto, E.V, Wentzel, M.C. dan Ekama, G.A. (2000). "Integrated Chemical-Physical Processes Modelling Part II - Simulating Aeration Treatment of Anaerobic Digester Supernatants". *Water Research.*, Vol. 34, No. 6, hal. 1868-1880.
- Ohlinger, K. N., Young, T. M., dan Schroeder, E. (1998). "Predicting Struvite Formation in Digestion". *Water Research.*, Vol. 32, No. 12, hal. 3607-3614.
- Pitzer, K. S. (1973). "Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical Basis and General Equations". *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 77, No. 2, hal 268-277.
- Politzer, P. (1968). "Electron Affinities of Atoms". *Trans Faraday Soc.*, Vol. 64, hal 2241-2246.
- Pratama, R. R. P. (2015). *Recovery Amonium dan Fosfat Limbah Cair PT Petrokimia Gresik melalui Proses Presipitasi menggunakan Magnesium*. Tugas Akhir. ITS, Surabaya.

- Pronk, W., Biebow, M., dan Boller, M. (2006). "Electrodialysis For Recovering Salts From A Urine Solution Containing Micropollutants". *Environ. Sci. Technol.*, Vol 40, No.7, hal 2414–2420.
- PT. Petrokimia. (2016). *Kapasitas Produksi*.  
<http://www.petrokimia-gresik.com/Pupuk/Kapasitas.Produksi>  
 Diakses pada tanggal 28 Juni 2017.
- Rahman, M. M., Liu, Y. H., Kwag, J. H., dan Ra, C. S. (2011). "Recovery of Struvite from Animal Wastewater and its Nutrient Leaching Loss In Soil". *Journal of Hazardous Material*, Vol 186, hal 2026-2030.
- Rahman, M. M., Salleh, M. A. M., Rashid, U., Ahsan, A., dan Hossain, M. M., Ra, C. S. (2014). "Production Of Slow Release Crystal Fertilizer From Wastewaters Through Struvite Crystallization – A Review". *Arabian Journal of Chemistry*, Vol. 7, hal 139–155.
- Riyanto, (2014), *Elektrokimia dan Aplikasinya*. Graha Ilmu, Yogyakarta.
- Rustadi, (2009). "Eutrofikasi Nitrogen dan Fosfor Serta Pengendaliannya dengan Perikanan Di Waduk Sermo". *J. Manusia dan Lingkungan*, Vol. 16, No.3, hal 176-186.
- Saifuddin. (2006). *Pengolahan Limbah Cair Industri Pupuk Urea Menggunakan Chlorella sp Pada Berbagai Konsentrasi Fosfat*. Tugas Akhir. IPB, Bogor.
- Sengupta, S., Nawaz, T., Beaudry, J. (2015). "Nitrogen and Phosphorus Recovery from Wastewater". *Curr Pollution Rep.*, Vol 1, hal 155-166.
- Sadrzadeh, M. dan Mohammadi, T. (2008). "Sea Water Desalination Using Electrodialysis". *Desalination*, No. 221, hal 440–447.
- Stratful, I., Scrimshaw, M. D., dan Lester, J. N. (2001). "Conditions Influencing The Precipitation of Magnesium Ammonium Phosphate". *Water Res.*, Vol. 35, No. 17, hal 4191–4199.
- Strathman, H. (2004). *Assessment of Electrodialysis Water Desalination Process Costs*, Material Discourse Lectures, University of Stuttgart, Germany.
- Strathmann, H. (2010). "Electrodialysis, a Mature Technology with a Multitude of New Applications". *Desalination*, Vol. 264, hal. 268-288.
- Stumm, W., dan Morgan, J. J. (1996). *Aquatic Chemistry*, 3rd ed. John Wiley and Sons Inc., New York.

- Svehla, G., Setiono, L., Pudjaatmaka, A., Hadyana. (1997). *Vogel : Buku Teks Analisis Anorganik Kualitatif Makro dan Semimikro, Bag. 1 Edisi 5*. Kalman Media Pustaka, Jakarta.
- Tanaka, Y. (2003). "Concentration Polarization in Ion-Exchange Membrane Electrodialysis, The Events Arising in a Flowing Solution in a Desalting Cell". *J. Memb. Sci.*, Vol 216, No. 1-2, hal 149–164.
- Tanaka, Y. (2004). "Concentration Polarization in Ion-Exchange Membrane Electrodialysis: The Events Arising in an Unforced Flowing Solution in a Desalting Cell". *J. Memb. Sci.*, Vol 244, hal 1–16.
- Valero, F., Barcelo, A., dan Arbos, R, (2011), *Electrodialysis Technology: Theory and Applications, Desalination*. Trends and Technologies. Michael Schorr (Ed.). InTech Europe, Croatia.
- Vanysek, P. (2002). *Ionic Conductivity and Diffusion At Infinite Dilution*. In: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd Edn; ed. D. R. Lide. CRC Press, Boca Raton.
- Vitkova, K., Petr, J., Maier, V., Znaleziona, J., Sevcik, J. (2010). "Study Of Electromigration Effects On A pH Boundary During The On-Line Electrokinetic Preconcentration By Capillary Electrophoresis". *Electrophoresis*, Vol 31, hal 2771–2777.
- Walker, W. S. (2010). *Improving Recovery in Reverse Osmosis Desalination of Inland Brackish Groundwaters via Electrodialysis*. Dissertation. University of Texas at Austin, Austin.
- Wang, J., Burken, J. G., Zhang, X., dan Surampalli, R. (2005). "Engineered Struvite Precipitation: Impacts of Component-ion Molar Ratios and pH". *Journal of Env. Eng.*, Vol. 131, No. 10, hal. 1433.
- Wang, J., Burken, J. G., Zhang, X. (2006). "Effect of Seeding Materials and Mixing Strength on Struvite Precipitation". *Water Environ. Res.*, Vol. 78, No. 2, hal 125-132.
- Wang, X., Wang, Y., Zhang, X., Feng, H., Li, C., dan Xu, T. (2013). "Phosphate Recovery from Excess Sludge by Conventional Electrodialysis (CED) and Electrodialysis with Bipolar Membranes (EDBM)". *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol 52, No. 45, hal 15896–15904.

- Wang, X., Zhang, X., Wang, Y., Du, Y., dan Feng, H. (2015). "Simultaneous Recovery of Ammonium and Phosphorus via The Integration of Electrodialysis with Struvite Reactor". *Journal of Membrane Science* vol. 400, hal. 65-71.
- Ward, A. J., Arola, K., Brewster, E. T., Mehta, C. M., Batstone, D. J. (2018). "Nutrient Recovery from Wastewater through Pilot Scale Electrodialysis". *Water Research.*, Vol. 135, hal 57-65.
- Warmadewanthi dan Liu, J. C. (2009). "Recovery of Fosfat and Amonium as Struvite from Semiconductor Wastewater". *Separation and Purification Technology.*, Vol. 64, No. 1-3, hal. 368 - 373.
- Webb, K. M. dan Ho, G. E. (1991). "Struvite ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) Solubility and Its Application To A Piggery Effluent Problem", *Workshop on Appropriate Technology for Environmentally Sustainable Development*, hal 39-45.
- Wenten, I. G., dan Hakim, K. (2014), *Elektrodialisis*, Lecture note: Teknik Kimia, ITB, Bandung. Hal 1-33.
- Wheston, S. (2002). *The Use Of Electrodialysis in The Recovery Of Ammonium Nitrate from The Aqueous Waste Stream Arising from Fertilizer Manufacturing*. Tesis. Institute of Technology, Sligo, Irlandia.
- Withers, P. J. A., Sylvester, B. R., Jones, D. L., Healey, J. R., Talboys, P. J. (2014). "Feed The Crop Not The Soil: Rethinking Phosphorus Management In The Food Chain". *Environ Sci Technol.*, Vol. 48, No. 12, hal 6523–6530.
- Williams, S. (1999). "Struvite Precipitation In The Sludge Treatment Stream At Slough Wastewater Treatment Plant and Opportunities For Phosphorus Recovery". *Environ Technol.*, Vol 20, No. 7, hal 743-747.
- Wrigley, T. J., Webb, K. M., dan Venkitachalm, H. (1992). "A Laboratory Study Of Struvite Precipitation After Anaerobic Digestion Of Piggery Wastes". *Bioresour. Technol.*, Vol 41, hal 117–121.
- Xie, M., Shon, H. K., Gray, S. R., Elimelech, M. (2015). "Membrane-Based Processes For Wastewater Nutrient Recovery : Technology, Challenges, and Future Direction". *Water Research*, Vol 89, hal 210–221.
- Xu, T. (2005). "Ion Exchange Membranes: State Of Their Development and Perspective". *J. Memb. Sci.*, Vol. 263, hal 1-29.



- Yetilmezsoy, K., Sapci-Zengin, S. (2009). "Recovery Of Ammonium Nitrogen From The Effluent of UASB Treating Poultry Manure Wastewater By MAP Precipitation As A Slow Release Fertilizer". *J. Hazard. Mater.* Vol. 166, hal 260–269.
- Yuzwa, G. (1982). *Alkalinity by Chloride Form Anion Exchangers*. Water Treatment Coordinators, Meeting, Alberta Government Services, Canada.
- Zeng, L. dan Li, X. (2006). "Nutrient Removal from Anaerobically Digester Cattle Manure by Struvite Precipitation". *Journal of Enviromental Engineering and Science.*, Vol. 5, No 4, hal. 285-293.
- Zhang, Y., Van der Bruggen, B., Pinoy, L., Meesschaert, B. (2009). "Separation Of Nutrient Ions And Organic Compounds From Salts In RO Concentrates By Standard And Monovalent Selective Ion-Exchange Membranes Used In Electrodialysis". *Journal of Membrane Science*, Vol. 332, No. 1-2, hal 104–112.
- Zhang, Y., Desmidt, E., Van Looveren, A., Pinoy, L., Meesschaert, B., Van der Bruggen, B. (2013). "Phosphate Separation and Recovery from Wastewater by Novel Electrodialysis". *Environ. Sci. Technol.* Vol. 47, hal. 5888-5895.

*“Halaman ini Sengaja Dikosongkan”*

## LAMPIRAN 1

### SPESIFIKASI MEMBRAN

#### A. Detail atau Spesifikasi Membran

<b>Spesifikasi Teknik</b>	AMI-7001S Single Sheet	CMI-7000S Single Sheet
<b>Fungsi</b>	Membran penukar anion dengan material kuat	Membran penukar kation tahan asam kuat
<b>Struktur Polimer</b>	Gel polystyrene cross linked with divinylbenzene	Gel polystyrene cross linked with divinylbenzene
<b>Functional Group (matriks membran)</b>	Quaternary Ammonium	Sulphonic Acid
<b>Ionic Form as Shipped</b>	Chloride	Sodium
<b>Warna</b>	Kuning muda	Coklat
<b>Ukuran luas permukaan</b>	1.22m x 3.05m	1.22m x 3.05m
<b>Ketebalan</b>	0.45±0.025	0.45±0.025
<b>Hambatan listrik (ohm.cm<sup>2</sup>)</b>	<40	<30
<b>Maksimum densitas arus (A/m<sup>2</sup>)</b>	<500	<500
<b>Total Exchange Capacity (meq/g)</b>	1.3±0.1	1.6±0.1
<b>Water Permeability (ml/hr/ft<sup>2</sup>)</b>	<3	<3
<b>Thermal Stability (°C)</b>	90	90
<b>pH</b>	1-10	1-10

Sumber : Membrane International, Inc., 2017

## LAMPIRAN 2

### KARAKTERISTIK AIR LIMBAH PENELITIAN UTAMA

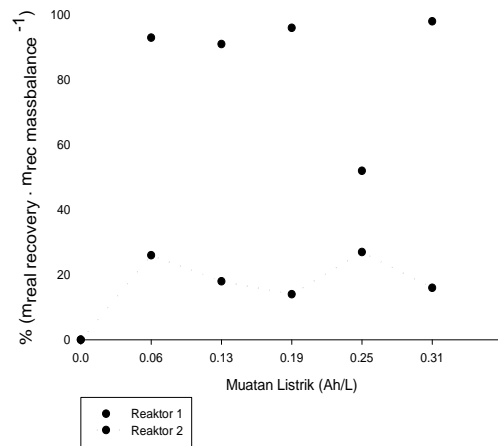
#### A. Karakteristik Air Limbah Penelitian Utama

pH	Rentang massa fosfat (g)	NH <sub>4</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	F <sup>-</sup> (mg/L)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)
7,5	50-80	3891	322	267
8,0		3891	449	444
8,5		4772	753	2667
9,0		5821	139	333
7,5	20-50	3897	899	2667
8,0		2809	95	200
8,5		3984	365	267
9,0		3433	178	267
7,5	10-20	5308	163	333
8,0		4308	871	4667
8,5		5231	207	200
9,0		5141	176	267

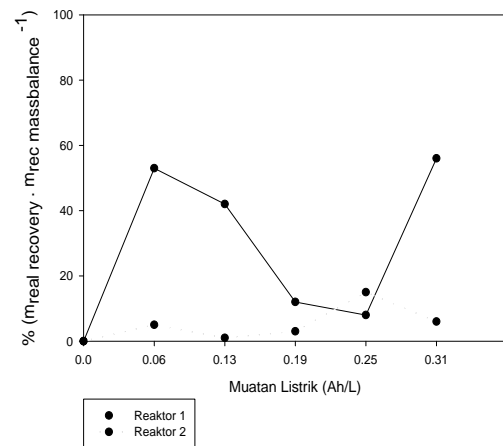
### LAMPIRAN 3

#### HASIL *MASS BALANCE* FOSFAT & AMONIUM

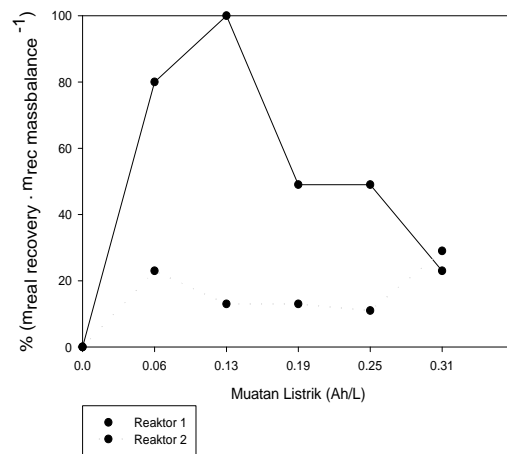
##### 1. *Mass Balance* Massa fosfat range 10-20 g



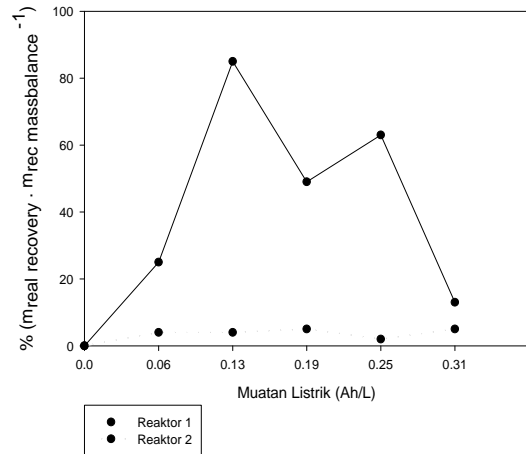
**Gambar 1.** Recovery Amonium pH 7,5



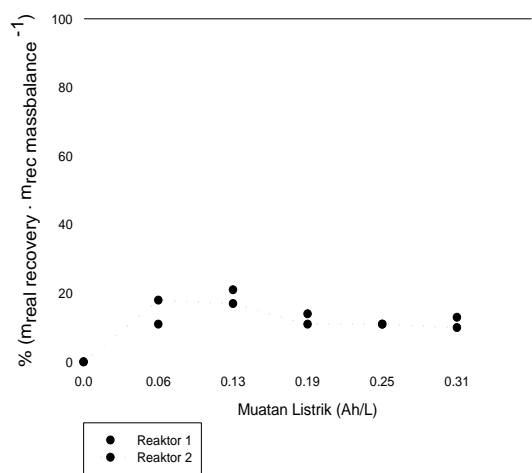
**Gambar 2.** Recovery Fosfat pH 7,5



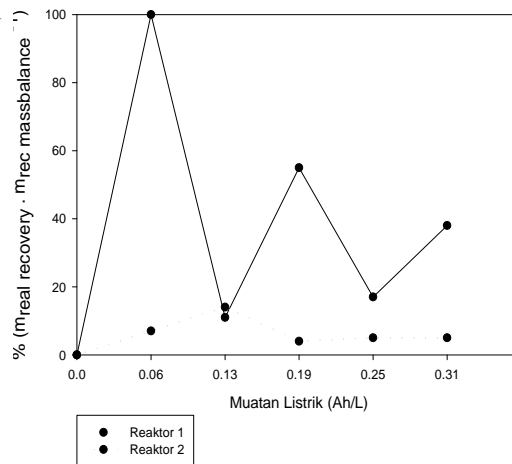
**Gambar 3.** Recovery Amonium pH 8



**Gambar 4.** Recovery Fosfat pH 8

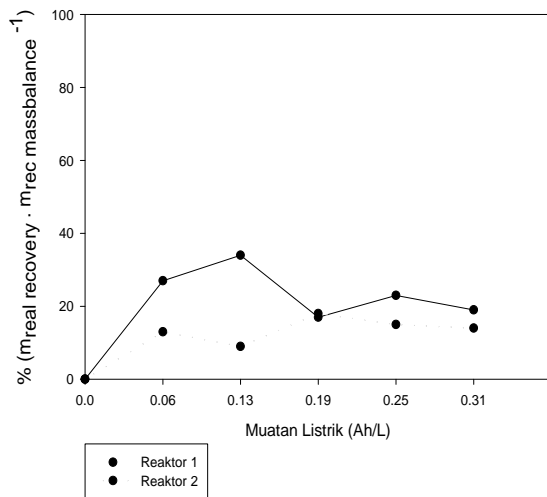


**Gambar 5.** Recovery Amonium pH 9

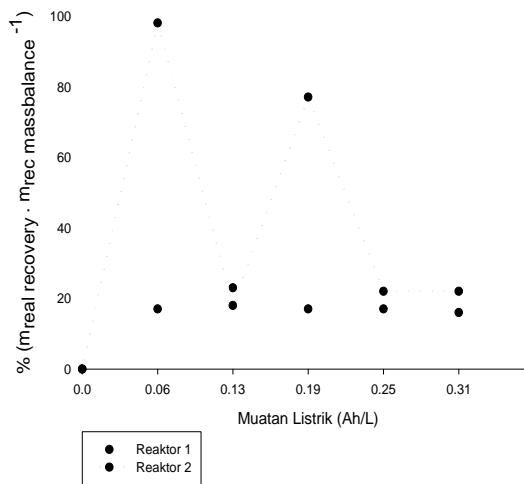


**Gambar 6.** Recovery Fosfat pH 9

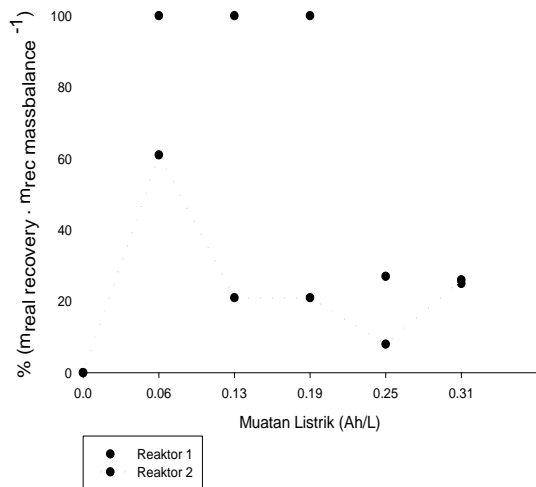
## 2. Mass Balance Massa fosfat range 20-50 g



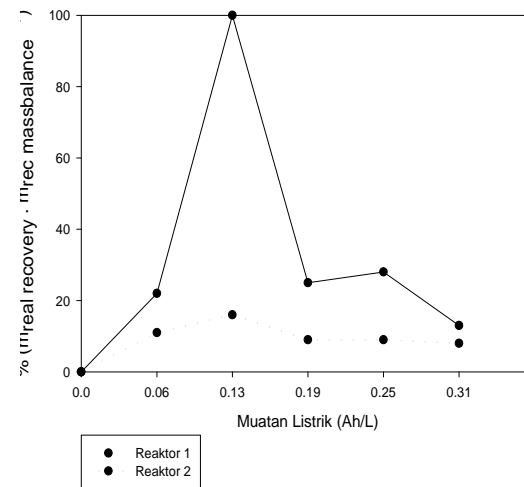
**Gambar 7.** Recovery Amonium pH 7,5



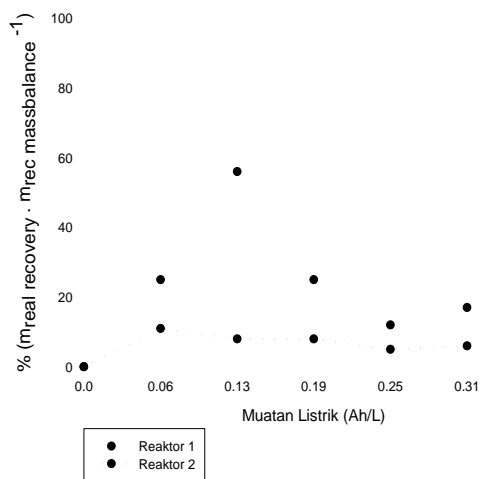
**Gambar 8.** Recovery Fosfat pH 7,5



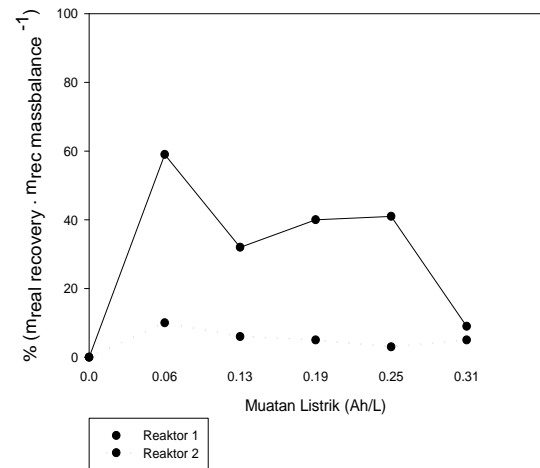
**Gambar 9.** Recovery Amonium pH 8,5



**Gambar 10.** Recovery Fosfat pH 8,5

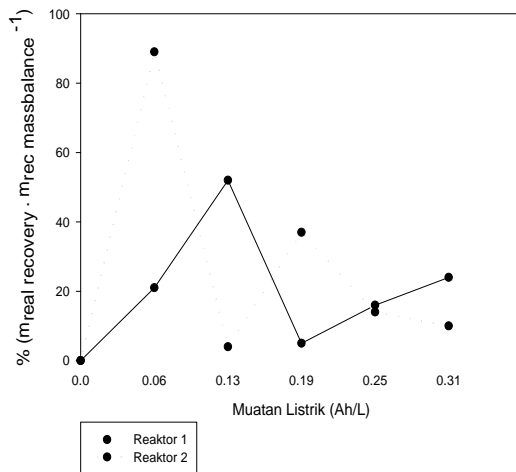


**Gambar 11.** Recovery Amonium pH 9

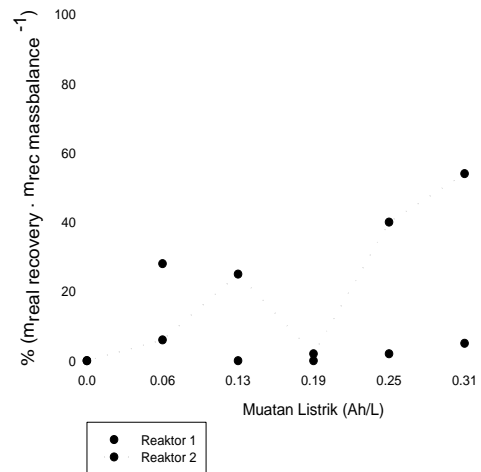


**Gambar 12.** Recovery Fosfat pH 9

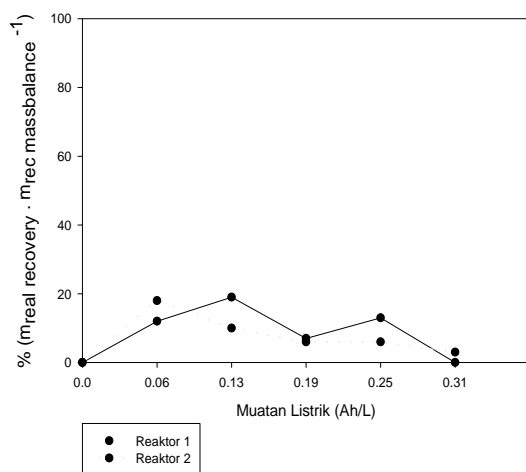
### 3. Mass Balance Massa fosfat range 50-80 g



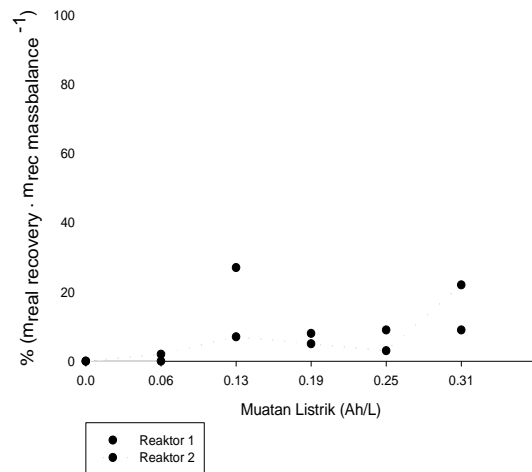
**Gambar 13.** Recovery Amonium pH 7,5



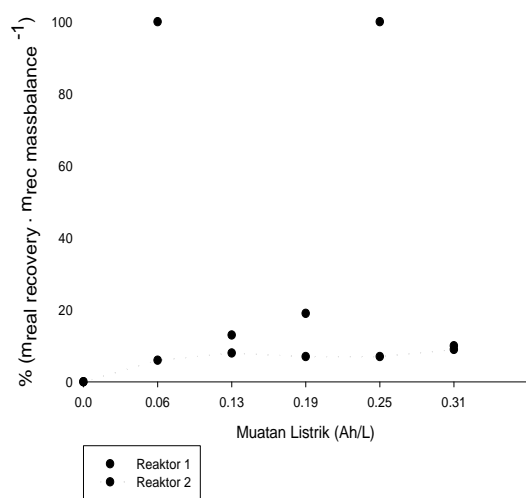
**Gambar 14.** Recovery Fosfat pH 7,5



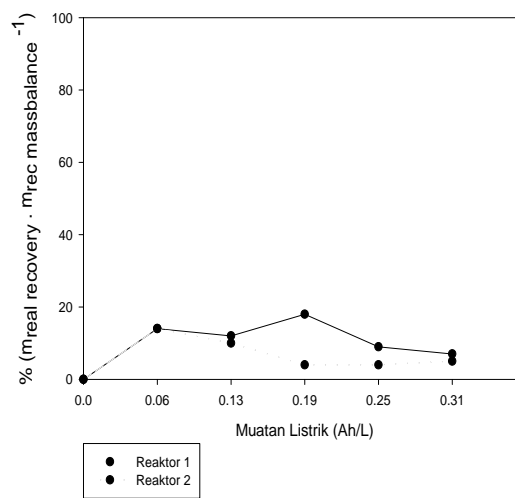
**Gambar 15.** Recovery Amonium pH 8



**Gambar 16.** Recovery Fosfat pH 8



**Gambar 17.** Recovery Amonium pH 8,5



**Gambar 18.** Recovery Fosfat pH 8,5



## LAMPIRAN 4

### PERHITUNGAN FRAKSI RELATIF *TRIPROTIC ACID*

Berikut ini adalah perhitungan fraksi relatif *triprotic acid* atau dalam hal ini asam fosfat merupakan salah satu dari *triprotic acid*. Asam fosfat memiliki dua titik ekuivalensi pertama sesuai dengan reaksi basa dengan proton pertama dan kedua. Asam fosfat memiliki  $K_{a1} = 7,1 \times 10^{-3}$ ,  $K_{a2} = 6,3 \times 10^{-8}$ ,  $K_{a3} = 4,2 \times 10^{-13}$ , sehingga berikut ini adalah rumus dan hasil perhitungan.

$$\alpha_{H_3A} = \frac{[H_3O^+]^3}{[H_3O^+]^3 + [H_3O^+]^2 K_{a1} + [H_3O^+] K_{a1} K_{a2} + K_{a1} K_{a2} K_{a3}}$$

$$\alpha_{H_2A^-} = \frac{[H_3O^+]^2 K_{a1}}{[H_3O^+]^3 + [H_3O^+]^2 K_{a1} + [H_3O^+] K_{a1} K_{a2} + K_{a1} K_{a2} K_{a3}}$$

$$\alpha_{HA^{2-}} = \frac{[H_3O^+] K_{a1} K_{a2}}{[H_3O^+]^3 + [H_3O^+]^2 K_{a1} + [H_3O^+] K_{a1} K_{a2} + K_{a1} K_{a2} K_{a3}}$$

$$\alpha_{A^{3-}} = \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3}}{[H_3O^+]^3 + [H_3O^+]^2 K_{a1} + [H_3O^+] K_{a1} K_{a2} + K_{a1} K_{a2} K_{a3}}$$

#### A. Perhitungan *Tripotic Acid* (Asam Fosfat)

pH	[H <sup>+</sup> ]	Alpha ( )				Persentase			
		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	HPO <sub>4</sub>	PO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	HP O <sub>4</sub>	PO 4
1,0	1,000E-01	9,34E-01	6,63E-02	4,18E-08	1,75E-19	93%	7%	0%	0%
1,1	7,943E-02	9,18E-01	8,20E-02	6,51E-08	3,44E-19	92%	8%	0%	0%
1,2	6,310E-02	8,99E-01	1,01E-01	1,01E-07	6,72E-19	90%	10%	0%	0%
1,3	5,012E-02	8,76E-01	1,24E-01	1,56E-07	1,31E-18	88%	12%	0%	0%
1,4	3,981E-02	8,49E-01	1,51E-01	2,40E-07	2,53E-18	85%	15%	0%	0%
1,5	3,162E-02	8,17E-01	1,83E-01	3,65E-07	4,85E-18	82%	18%	0%	0%
1,6	2,512E-02	7,80E-01	2,20E-01	5,53E-07	9,24E-18	78%	22%	0%	0%

pH	[H <sup>+</sup> ]	Alpha ( )				Persentase			
		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	HPO <sub>4</sub>	PO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	HP O <sub>4</sub>	PO <sub>4</sub>
1,7	1,995E-02	7,38E-01	2,62E-01	8,29E-07	1,74E-17	74%	26%	0%	0%
1,8	1,585E-02	6,91E-01	3,09E-01	1,23E-06	3,26E-17	69%	31%	0%	0%
1,9	1,259E-02	6,39E-01	3,61E-01	1,80E-06	6,02E-17	64%	36%	0%	0%
2,0	1,000E-02	5,85E-01	4,15E-01	2,62E-06	1,10E-16	58%	42%	0%	0%
2,1	7,943E-03	5,28E-01	4,72E-01	3,74E-06	1,98E-16	53%	47%	0%	0%
2,2	6,310E-03	4,71E-01	5,29E-01	5,29E-06	3,52E-16	47%	53%	0%	0%
2,3	5,012E-03	4,14E-01	5,86E-01	7,37E-06	6,17E-16	41%	59%	0%	0%
2,4	3,981E-03	3,59E-01	6,41E-01	1,01E-05	1,07E-15	36%	64%	0%	0%
2,5	3,162E-03	3,08E-01	6,92E-01	1,38E-05	1,83E-15	31%	69%	0%	0%
2,6	2,512E-03	2,61E-01	7,39E-01	1,85E-05	3,10E-15	26%	74%	0%	0%
2,7	1,995E-03	2,19E-01	7,81E-01	2,46E-05	5,19E-15	22%	78%	0%	0%
2,8	1,585E-03	1,82E-01	8,17E-01	3,25E-05	8,61E-15	18%	82%	0%	0%
2,9	1,259E-03	1,51E-01	8,49E-01	4,25E-05	1,42E-14	15%	85%	0%	0%
3,0	1,000E-03	1,23E-01	8,76E-01	5,52E-05	2,32E-14	12%	88%	0%	0%
3,1	7,943E-04	1,01E-01	8,99E-01	7,13E-05	3,77E-14	10%	90%	0%	0%
3,2	6,310E-04	8,16E-02	9,18E-01	9,17E-05	6,10E-14	8%	92%	0%	0%
3,3	5,012E-04	6,59E-02	9,34E-01	1,17E-04	9,84E-14	7%	93%	0%	0%
3,4	3,981E-04	5,31E-02	9,47E-01	1,50E-04	1,58E-13	5%	95%	0%	0%
3,5	3,162E-04	4,26E-02	9,57E-01	1,91E-04	2,53E-13	4%	96%	0%	0%
3,6	2,512E-04	3,42E-02	9,66E-01	2,42E-04	4,05E-13	3%	97%	0%	0%
3,7	1,995E-04	2,73E-02	9,72E-01	3,07E-04	6,46E-13	3%	97%	0%	0%

pH	[H <sup>+</sup> ]	Alpha ( )				Persentase			
		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	HPO <sub>4</sub>	PO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	HP O <sub>4</sub>	PO <sub>4</sub>
3,8	1,585E-04	2,18E-02	9,78E-01	3,89E-04	1,03E-12	2%	98%	0%	0%
3,9	1,259E-04	1,74E-02	9,82E-01	4,91E-04	1,64E-12	2%	98%	0%	0%
4,0	1,000E-04	1,39E-02	9,85E-01	6,21E-04	2,61E-12	1%	99%	0%	0%
4,1	7,943E-05	1,11E-02	9,88E-01	7,84E-04	4,14E-12	1%	99%	0%	0%
4,2	6,310E-05	8,80E-03	9,90E-01	9,89E-04	6,58E-12	1%	99%	0%	0%
4,3	5,012E-05	7,00E-03	9,92E-01	1,25E-03	1,04E-11	1%	99%	0%	0%
4,4	3,981E-05	5,57E-03	9,93E-01	1,57E-03	1,66E-11	1%	99%	0%	0%
4,5	3,162E-05	4,43E-03	9,94E-01	1,98E-03	2,63E-11	0%	99%	0%	0%
4,6	2,512E-05	3,52E-03	9,94E-01	2,49E-03	4,17E-11	0%	99%	0%	0%
4,7	1,995E-05	2,79E-03	9,94E-01	3,14E-03	6,61E-11	0%	99%	0%	0%
4,8	1,585E-05	2,22E-03	9,94E-01	3,95E-03	1,05E-10	0%	99%	0%	0%
4,9	1,259E-05	1,76E-03	9,93E-01	4,97E-03	1,66E-10	0%	99%	0%	0%
5,0	1,000E-05	1,40E-03	9,92E-01	6,25E-03	2,63E-10	0%	99%	1%	0%
5,1	7,943E-06	1,11E-03	9,91E-01	7,86E-03	4,16E-10	0%	99%	1%	0%
5,2	6,310E-06	8,79E-04	9,89E-01	9,88E-03	6,57E-10	0%	99%	1%	0%
5,3	5,012E-06	6,97E-04	9,87E-01	1,24E-02	1,04E-09	0%	99%	1%	0%
5,4	3,981E-06	5,52E-04	9,84E-01	1,56E-02	1,64E-09	0%	98%	2%	0%
5,5	3,162E-06	4,37E-04	9,80E-01	1,95E-02	2,59E-09	0%	98%	2%	0%
5,6	2,512E-06	3,45E-04	9,75E-01	2,45E-02	4,09E-09	0%	98%	2%	0%
5,7	1,995E-06	2,72E-04	9,69E-01	3,06E-02	6,44E-09	0%	97%	3%	0%
5,8	1,585E-06	2,15E-04	9,62E-01	3,82E-02	1,01E-08	0%	96%	4%	0%

pH	[H <sup>+</sup> ]	Alpha ( )				Persentase			
		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	HPO <sub>4</sub>	PO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	HP O <sub>4</sub>	PO <sub>4</sub>
5,9	1,259E-06	1,69E-04	9,52E-01	4,76E-02	1,59E-08	0%	95%	5%	0%
6,0	1,000E-06	1,32E-04	9,41E-01	5,93E-02	2,49E-08	0%	94%	6%	0%
6,1	7,943E-07	1,04E-04	9,26E-01	7,35E-02	3,89E-08	0%	93%	7%	0%
6,2	6,310E-07	8,08E-05	9,09E-01	9,08E-02	6,04E-08	0%	91%	9%	0%
6,3	5,012E-07	6,27E-05	8,88E-01	1,12E-01	9,36E-08	0%	89%	11%	0%
6,4	3,981E-07	4,84E-05	8,63E-01	1,37E-01	1,44E-07	0%	86%	14%	0%
6,5	3,162E-07	3,71E-05	8,34E-01	1,66E-01	2,21E-07	0%	83%	17%	0%
6,6	2,512E-07	2,83E-05	7,99E-01	2,01E-01	3,35E-07	0%	80%	20%	0%
6,7	1,995E-07	2,14E-05	7,60E-01	2,40E-01	5,05E-07	0%	76%	24%	0%
6,8	1,585E-07	1,60E-05	7,16E-01	2,84E-01	7,54E-07	0%	72%	28%	0%
6,9	1,259E-07	1,18E-05	6,66E-01	3,34E-01	1,11E-06	0%	67%	33%	0%
7,0	1,000E-07	8,64E-06	6,13E-01	3,86E-01	1,62E-06	0%	61%	39%	0%
7,1	7,943E-08	6,24E-06	5,58E-01	4,42E-01	2,34E-06	0%	56%	44%	0%
7,2	6,310E-08	4,45E-06	5,00E-01	5,00E-01	3,33E-06	0%	50%	50%	0%
7,3	5,012E-08	3,13E-06	4,43E-01	5,57E-01	4,67E-06	0%	44%	56%	0%
7,4	3,981E-08	2,17E-06	3,87E-01	6,13E-01	6,46E-06	0%	39%	61%	0%
7,5	3,162E-08	1,49E-06	3,34E-01	6,66E-01	8,84E-06	0%	33%	67%	0%
7,6	2,512E-08	1,01E-06	2,85E-01	7,15E-01	1,20E-05	0%	29%	71%	0%
7,7	1,995E-08	6,76E-07	2,41E-01	7,59E-01	1,60E-05	0%	24%	76%	0%
7,8	1,585E-08	4,49E-07	2,01E-01	7,99E-01	2,12E-05	0%	20%	80%	0%
7,9	1,259E-08	2,95E-07	1,67E-01	8,33E-01	2,78E-05	0%	17%	83%	0%

pH	[H <sup>+</sup> ]	Alpha ( )				Persentase			
		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	HPO <sub>4</sub>	PO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	HP O <sub>4</sub>	PO <sub>4</sub>
8,0	1,000E-08	1,93E-07	1,37E-01	8,63E-01	3,62E-05	0%	14%	86%	0%
8,1	7,943E-09	1,25E-07	1,12E-01	8,88E-01	4,70E-05	0%	11%	89%	0%
8,2	6,310E-09	8,09E-08	9,10E-02	9,09E-01	6,05E-05	0%	9%	91%	0%
8,3	5,012E-09	5,20E-08	7,37E-02	9,26E-01	7,76E-05	0%	7%	93%	0%
8,4	3,981E-09	3,33E-08	5,94E-02	9,40E-01	9,92E-05	0%	6%	94%	0%
8,5	3,162E-09	2,13E-08	4,78E-02	9,52E-01	1,26E-04	0%	5%	95%	0%
8,6	2,512E-09	1,36E-08	3,83E-02	9,62E-01	1,61E-04	0%	4%	96%	0%
8,7	1,995E-09	8,63E-09	3,07E-02	9,69E-01	2,04E-04	0%	3%	97%	0%
8,8	1,585E-09	5,48E-09	2,45E-02	9,75E-01	2,58E-04	0%	2%	98%	0%
8,9	1,259E-09	3,47E-09	1,96E-02	9,80E-01	3,27E-04	0%	2%	98%	0%
9,0	1,000E-09	2,20E-09	1,56E-02	9,84E-01	4,13E-04	0%	2%	98%	0%
9,1	7,943E-10	1,39E-09	1,24E-02	9,87E-01	5,22E-04	0%	1%	99%	0%
9,2	6,310E-10	8,81E-10	9,91E-03	9,89E-01	6,59E-04	0%	1%	99%	0%
9,3	5,012E-10	5,57E-10	7,89E-03	9,91E-01	8,31E-04	0%	1%	99%	0%
9,4	3,981E-10	3,52E-10	6,27E-03	9,93E-01	1,05E-03	0%	1%	99%	0%
9,5	3,162E-10	2,22E-10	4,99E-03	9,94E-01	1,32E-03	0%	0%	99%	0%
9,6	2,512E-10	1,40E-10	3,96E-03	9,94E-01	1,66E-03	0%	0%	99%	0%
9,7	1,995E-10	8,85E-11	3,15E-03	9,95E-01	2,09E-03	0%	0%	99%	0%
9,8	1,585E-10	5,59E-11	2,50E-03	9,95E-01	2,64E-03	0%	0%	99%	0%
9,9	1,259E-10	3,52E-11	1,99E-03	9,95E-01	3,32E-03	0%	0%	99%	0%
10,0	1,000E-10	2,22E-11	1,58E-03	9,94E-01	4,18E-03	0%	0%	99%	0%

pH	[H <sup>+</sup> ]	Alpha ( )				Persentase			
		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	HPO <sub>4</sub>	PO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	HP O <sub>4</sub>	PO <sub>4</sub>
10,1	7,943E-11	1,40E-11	1,25E-03	9,93E-01	5,25E-03	0%	0%	99%	1%
10,2	6,310E-11	8,83E-12	9,94E-04	9,92E-01	6,61E-03	0%	0%	99%	1%
10,3	5,012E-11	5,56E-12	7,88E-04	9,91E-01	8,30E-03	0%	0%	99%	1%
10,4	3,981E-11	3,50E-12	6,25E-04	9,89E-01	1,04E-02	0%	0%	99%	1%
10,5	3,162E-11	2,21E-12	4,95E-04	9,86E-01	1,31E-02	0%	0%	99%	1%
10,6	2,512E-11	1,39E-12	3,92E-04	9,83E-01	1,64E-02	0%	0%	98%	2%
10,7	1,995E-11	8,71E-13	3,10E-04	9,79E-01	2,06E-02	0%	0%	98%	2%
10,8	1,585E-11	5,47E-13	2,45E-04	9,74E-01	2,58E-02	0%	0%	97%	3%
10,9	1,259E-11	3,43E-13	1,93E-04	9,68E-01	3,23E-02	0%	0%	97%	3%
11,0	1,000E-11	2,15E-13	1,52E-04	9,60E-01	4,03E-02	0%	0%	96%	4%
11,1	7,943E-12	1,34E-13	1,20E-04	9,50E-01	5,02E-02	0%	0%	95%	5%
11,2	6,310E-12	8,34E-14	9,39E-05	9,38E-01	6,24E-02	0%	0%	94%	6%
11,3	5,012E-12	5,18E-14	7,34E-05	9,23E-01	7,73E-02	0%	0%	92%	8%
11,4	3,981E-12	3,20E-14	5,72E-05	9,05E-01	9,54E-02	0%	0%	90%	10%
11,5	3,162E-12	1,97E-14	4,43E-05	8,83E-01	1,17E-01	0%	0%	88%	12%
11,6	2,512E-12	1,21E-14	3,42E-05	8,57E-01	1,43E-01	0%	0%	86%	14%
11,7	1,995E-12	7,35E-15	2,62E-05	8,26E-01	1,74E-01	0%	0%	83%	17%
11,8	1,585E-12	4,44E-15	1,99E-05	7,90E-01	2,09E-01	0%	0%	79%	21%
11,9	1,259E-12	2,66E-15	1,50E-05	7,50E-01	2,50E-01	0%	0%	75%	25%
12,0	1,000E-12	1,57E-15	1,12E-05	7,04E-01	2,96E-01	0%	0%	70%	30%
12,1	7,943E-13	9,23E-16	8,25E-06	6,54E-01	3,46E-01	0%	0%	65%	35%

pH	[H <sup>+</sup> ]	Alpha ( )				Persentase			
		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	HPO <sub>4</sub>	PO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	HP O <sub>4</sub>	PO <sub>4</sub>
12, 2	6,310E- 13	5,34E- 16	6,01E- 06	6,00E- 01	4,00 E-01	0%	0%	60%	40 %
12, 3	5,012E- 13	3,06E- 16	4,33E- 06	5,44E- 01	4,56 E-01	0%	0%	54%	46 %
12, 4	3,981E- 13	1,72E- 16	3,08E- 06	4,87E- 01	5,13 E-01	0%	0%	49%	51 %
12, 5	3,162E- 13	9,60E- 17	2,16E- 06	4,30E- 01	5,70 E-01	0%	0%	43%	57 %
12, 6	2,512E- 13	5,28E- 17	1,49E- 06	3,74E- 01	6,26 E-01	0%	0%	37%	63 %
12, 7	1,995E- 13	2,87E- 17	1,02E- 06	3,22E- 01	6,78 E-01	0%	0%	32%	68 %
12, 8	1,585E- 13	1,54E- 17	6,89E- 07	2,74E- 01	7,26 E-01	0%	0%	27%	73 %
12, 9	1,259E- 13	8,17E- 18	4,61E- 07	2,31E- 01	7,69 E-01	0%	0%	23%	77 %
13, 0	1,000E- 13	4,30E- 18	3,05E- 07	1,92E- 01	8,08 E-01	0%	0%	19%	81 %

## LAMPIRAN 5

### SIMULASI APLIKASI *PHREEQC*

#### a. *Input Data*

Langkah-langkah yang diperlukan untuk menggunakan *phreeqc* sebagai berikut :

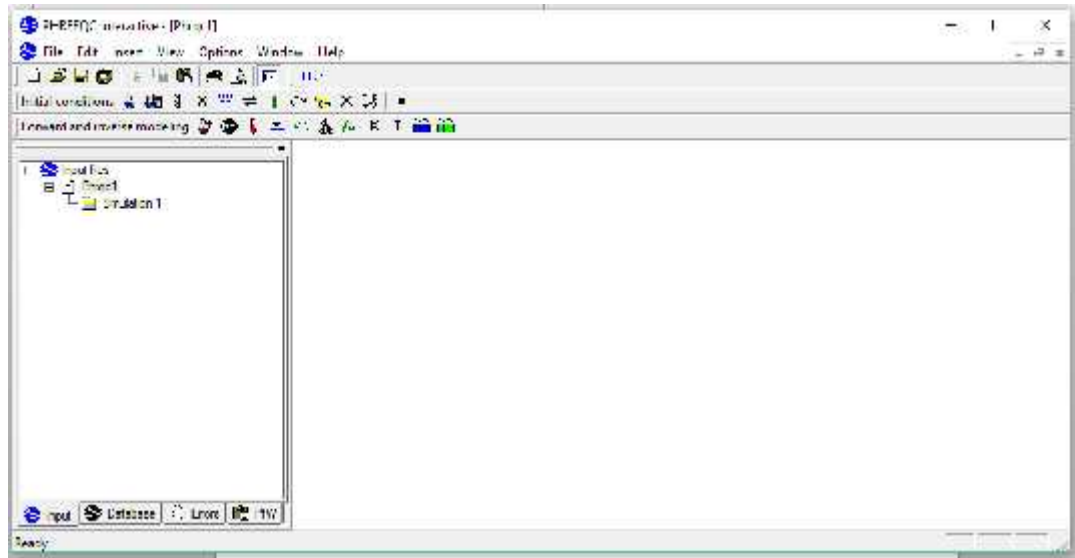
1. Langkah pertama, tampilan workspace kosong akan muncul setelah aplikasi ini dibuka. Masukkan data yang diinginkan untuk *running* di layar utama.
2. Beri judul file (TITLE) dan jenis larutan yang digunakan (SOLUTION), misalnya *wastewater*
3. Untuk proses presipitasi, input data yang dibutuhkan berupa konsentrasi setiap spesies (mg/l, molal, atau mEq/L), dan *initial* pH.
4. Tuliskan reaksi yang digunakan sebagai SOLUTION\_MASTER SPECIES dan SOLUTION SPECIES. Pengguna bisa menambahkan reaksi stokiometri dan konstanta kesetimbangan yang dibutuhkan dari setiap reaksi berdasarkan literatur yang ada. Data yang wajib ada adalah nilai log K dan delta H.
5. Tuliskan Fix\_H+  $H^+ = H^+$  apabila pH di akhir reaksi dijaga tetap (pH pada kondisi setimbang).
6. Tuliskan reaksi-reaksi pengendapan yang diprediksi akan terbentuk dari spesies-spesies yang telah diinput pada langkah nomor 3 di bawah menu PHASE beserta nilai log K dan delta H-nya.
7. Tuliskan nama endapan yang diharapkan terbentuk di bawah menu EQUILIBRIUM PHASES. Sebelum menuliskan nama endapan, tepat di bawah EQUILIBRIUM\_PHASES dituliskan Fix\_H+ yang diinginkan, misalnya 8,5.
8. Output model ini dapat dimulai dengan click “RUN” kemudian “START”
9. Tombol “DISMISS” muncul ketika kalkulasi lengkap atau diakhiri. Folder *output* akan terbuka dengan melakukan *click*. File akan tersimpan dengan nama file TITLE.pqi



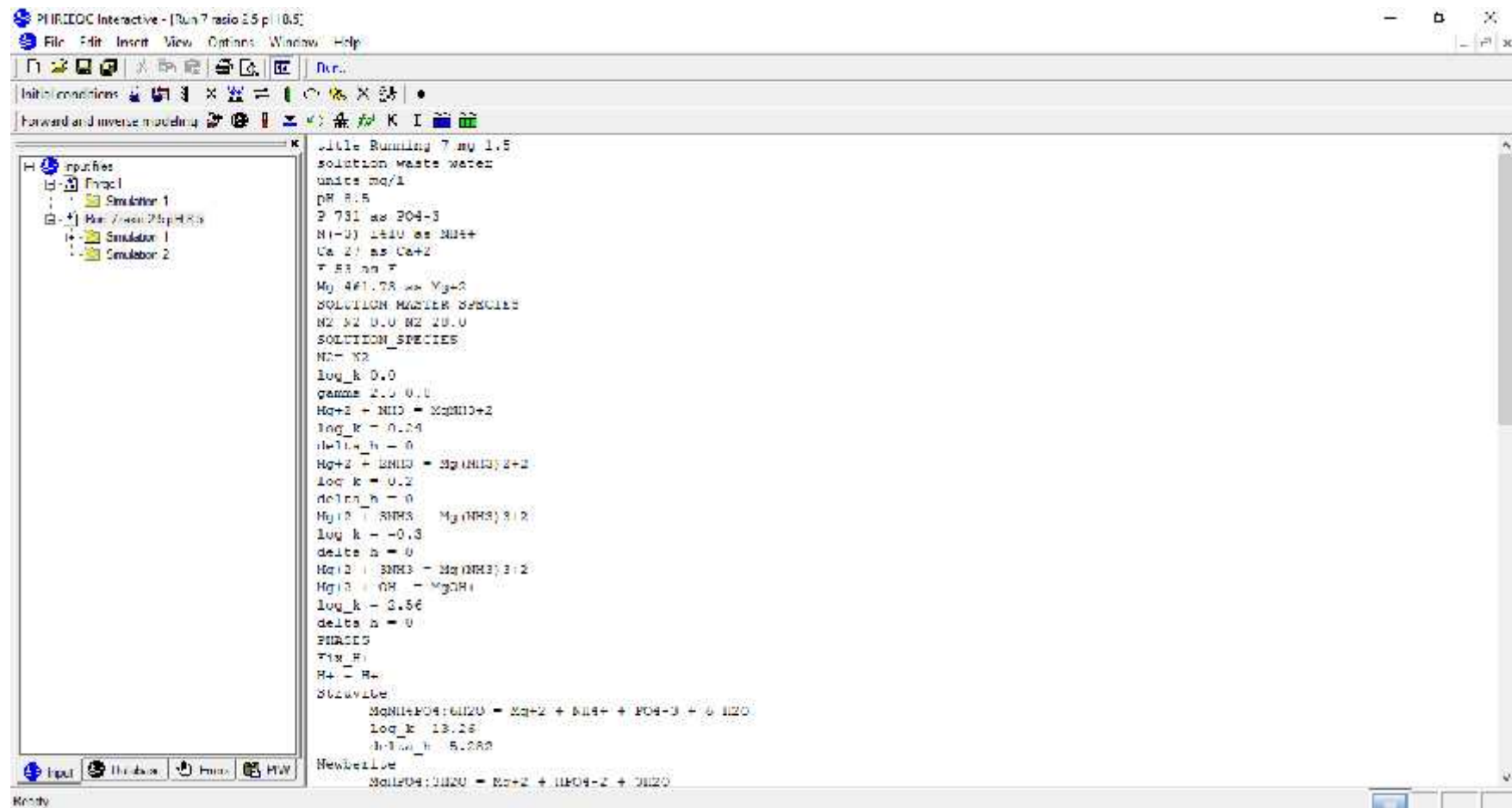
**b. Output Data**

Output model ini akan muncul dengan nama file TITLE.pgo. Hasil menunjukkan kondisi larutan, seperti kekuatan ionik, pH, kesetimbangan ion, jenis dan konsentrasi presipitat, dan sebagainya. Saturatio Index (SI) akan menunjukkan angka 0 pada presipitat yang terbentuk.

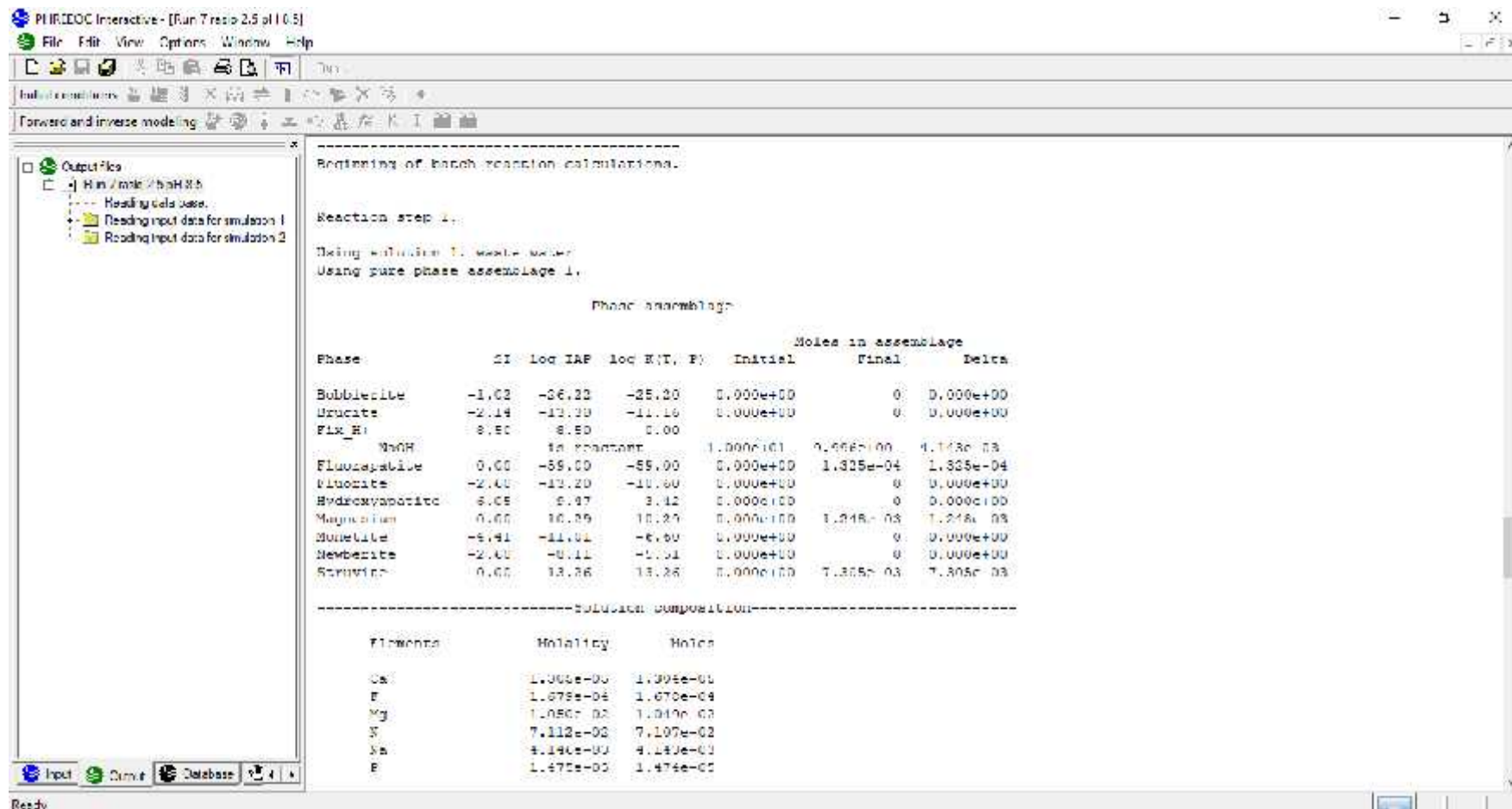
Pada gambar berikut ini adalah langkah-langkah dalam *running* phreeqc :



**Gambar 19.** Tampilan Awal Phreeqc



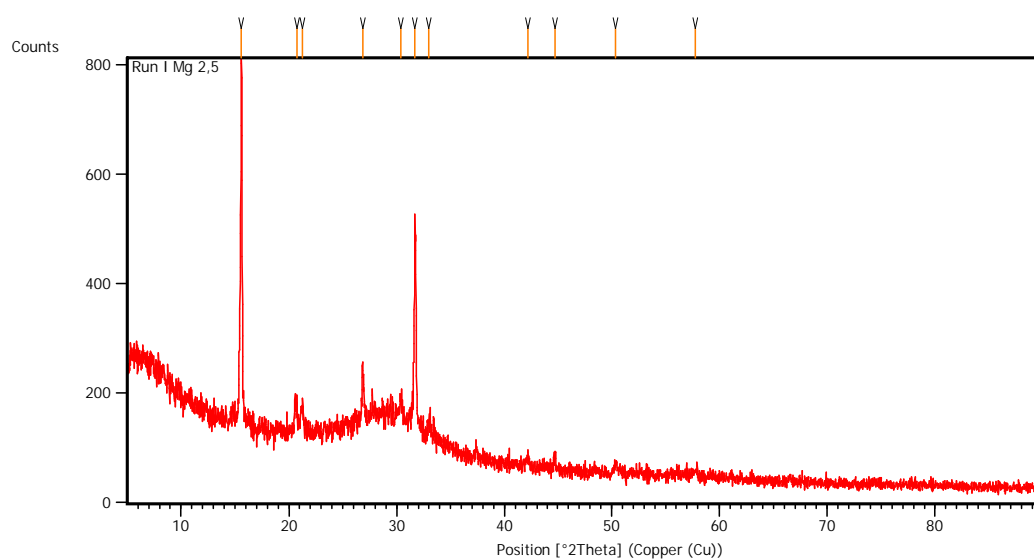
Gambar 20. Input Data *Phreeqc*



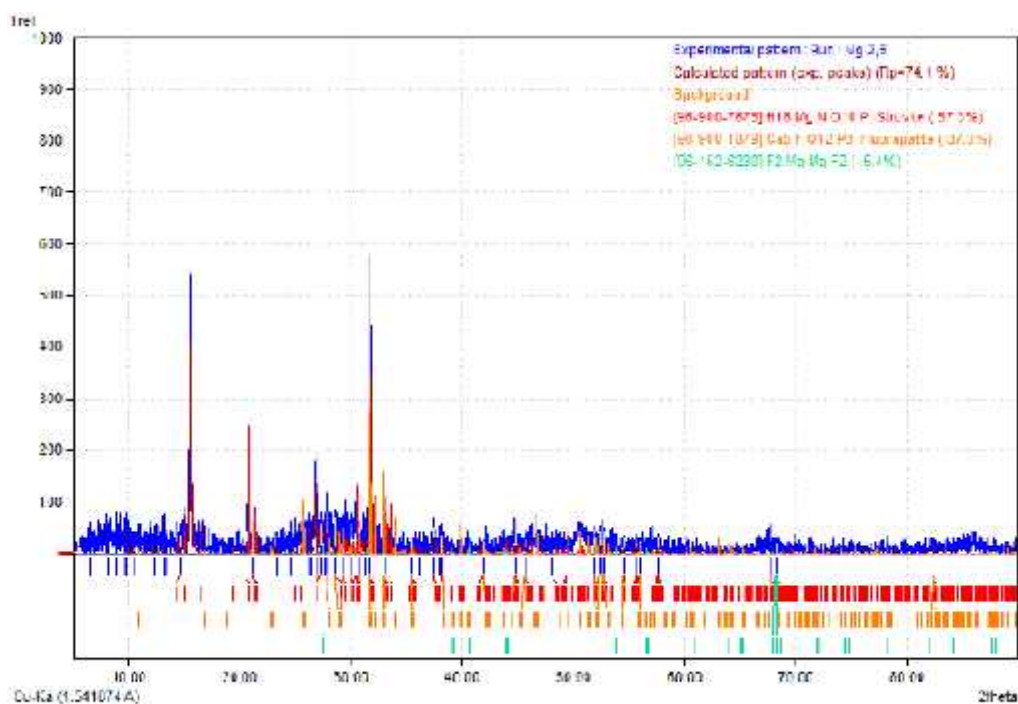
Gambar 21. Output Data *Phreeqc*

## LAMPIRAN 6

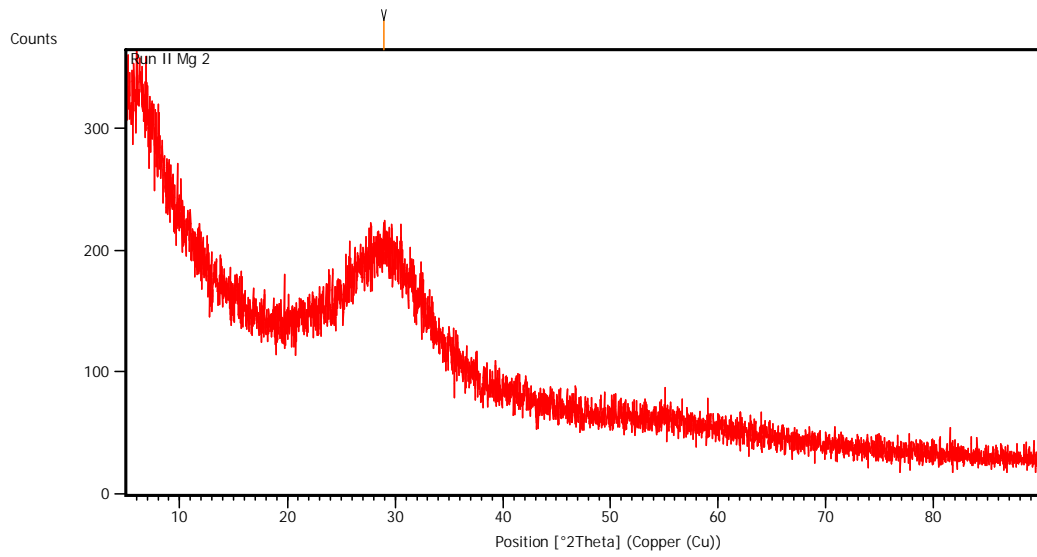
### HASIL XRD & *RUN* APLIKASI MATCH!



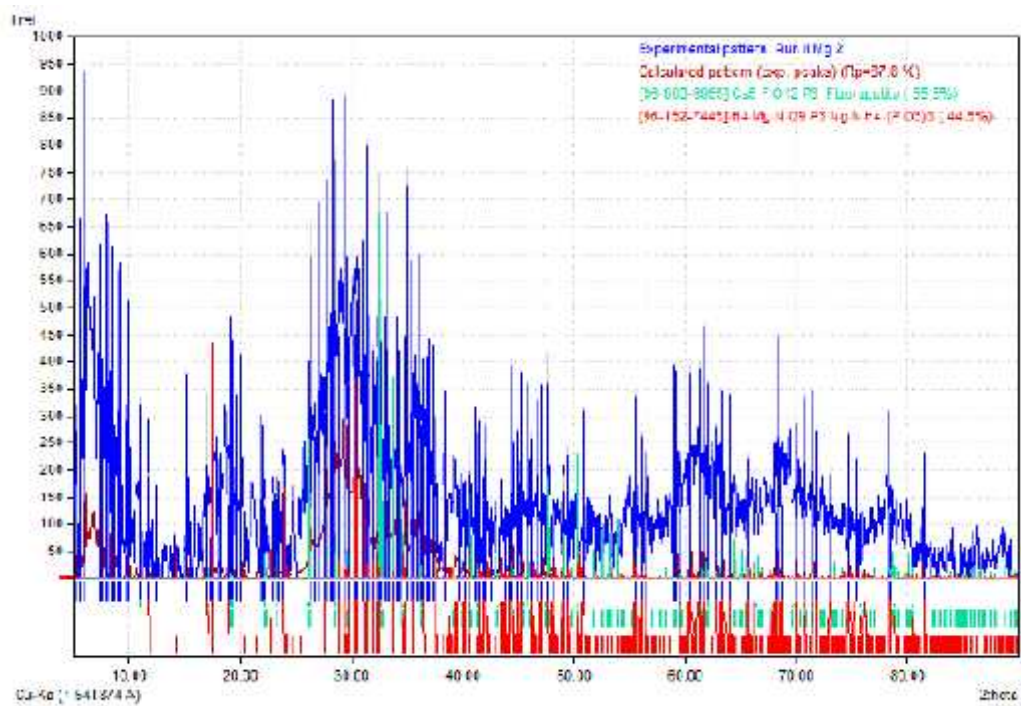
**Gambar 22.** Grafik XRD  $[\text{Mg}^{2+}] : [\text{NH}_4^+] : [\text{PO}_4^{3-}]$  (2,5 : 13 : 1)



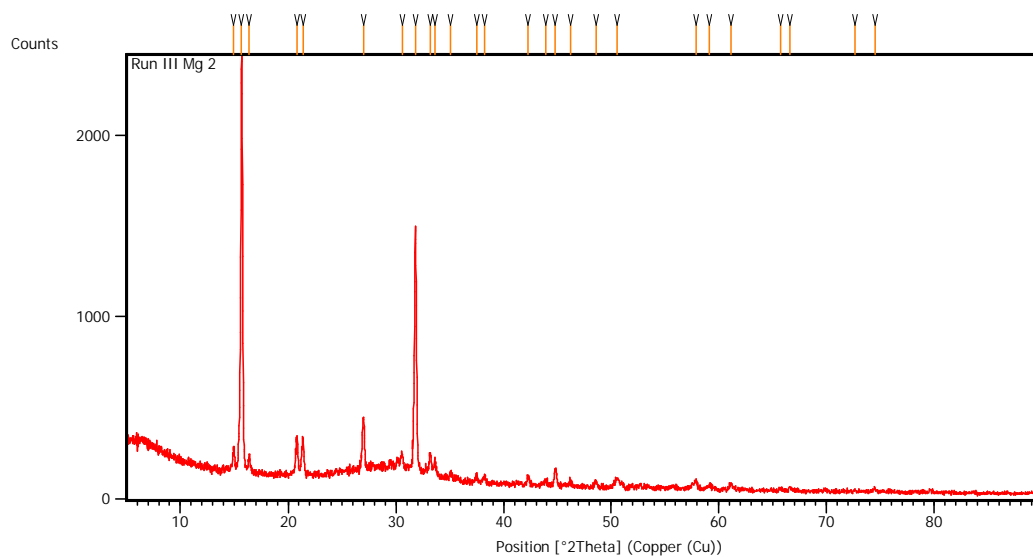
**Gambar 23.** Grafik XRD dan Aplikasi Match!  $[\text{Mg}^{2+}] : [\text{NH}_4^+] : [\text{PO}_4^{3-}]$  (2,5 : 13 : 1)



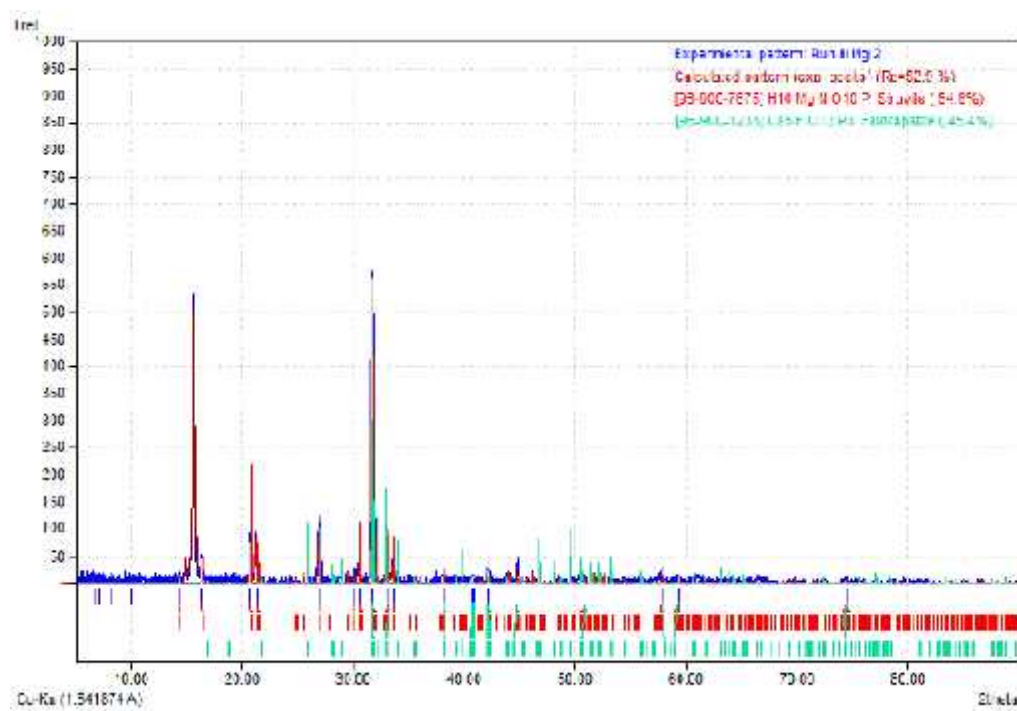
**Gambar 24.** Grafik XRD  $[\text{Mg}^{2+}] : [\text{NH}_4^+] : [\text{PO}_4^{3-}] (2 : 7 : 1)$



**Gambar 25.** Grafik XRD dan Aplikasi Match!  $[\text{Mg}^{2+}] : [\text{NH}_4^+] : [\text{PO}_4^{3-}] (2 : 7 : 1)$



**Gambar 26.** Grafik XRD  $[\text{Mg}^{2+}] : [\text{NH}_4^+] : [\text{PO}_4^{3-}]$  (2 : 10 : 1)






**Gambar 27.** Grafik XRD dan Aplikasi Match!  $[\text{Mg}^{2+}] : [\text{NH}_4^+] : [\text{PO}_4^{3-}]$  (2 : 10 : 1)

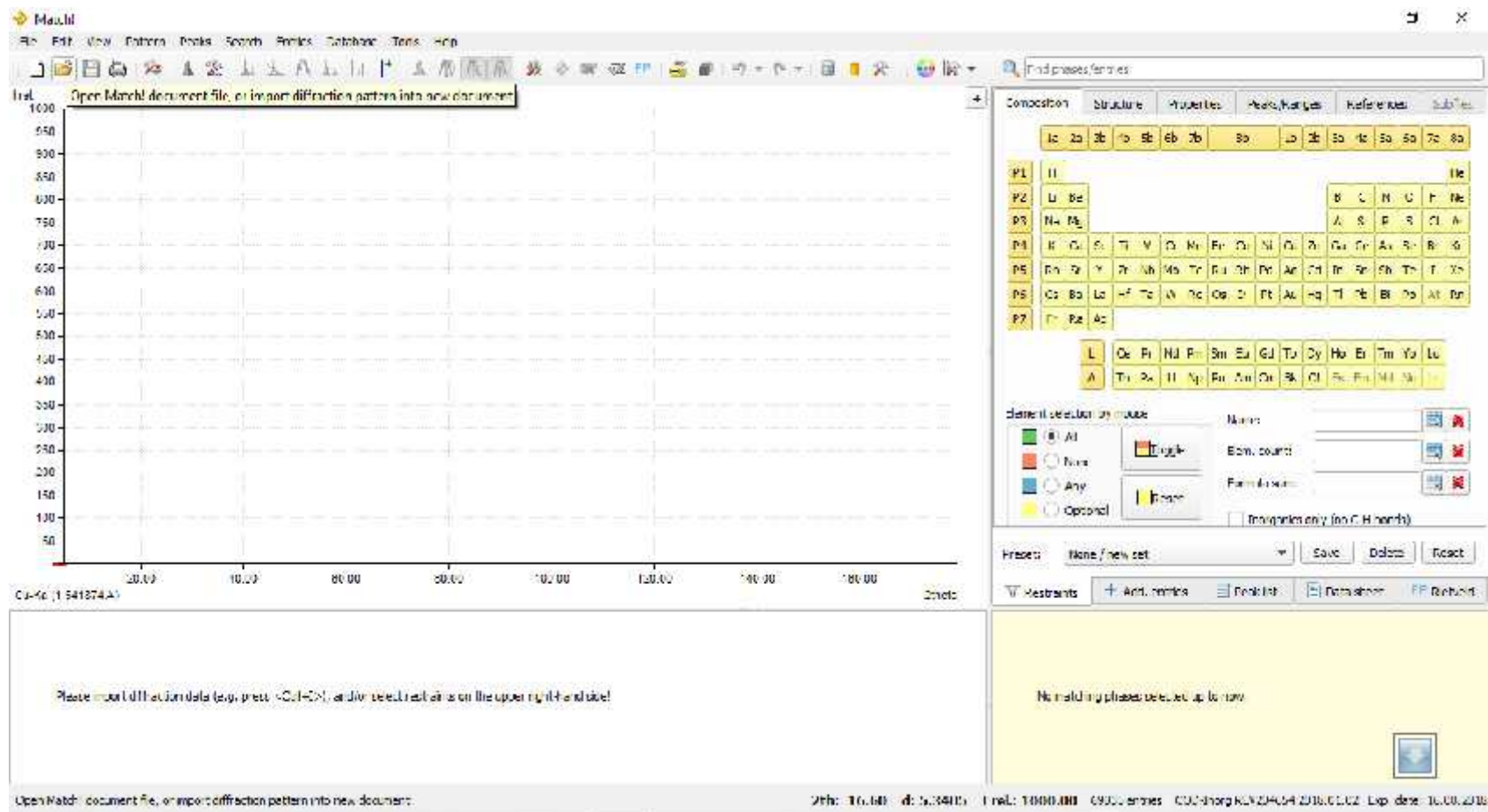
## LAMPIRAN 7

### SIMULASI APLIKASI MATCH!

Langkah-langkah yang diperlukan untuk menggunakan aplikasi Match! sebagai berikut :

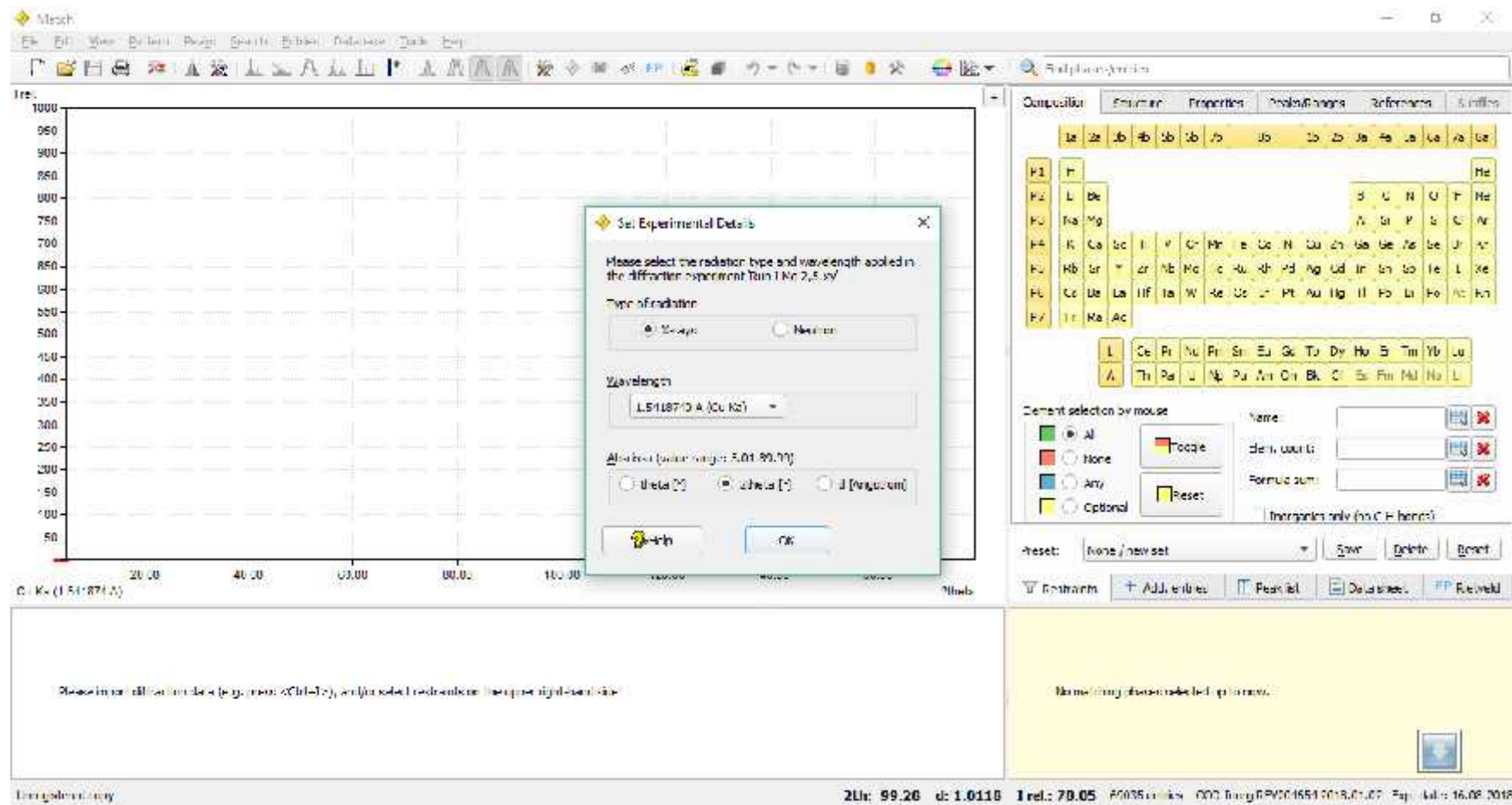
1. Langkah pertama yaitu dengan membuka aplikasi Match! pada desktop.
2. Klik icon folder atau  , yang berfungsi untuk membuka file grafik XRD (pola difraksi) yang telah dimiliki sebelumnya. Dokumen yang dapat diinput adalah tipe file “.xy”.
3. Sebelum grafik dapat diimport kemudian akan muncul perintah *set experimental detail*. User akan diminta untuk memilih tipe dari radiasi, panjang gelombang, dan absissa. Pemilihan tipe *set experimental detail* akan bergantung pada kebutuhan user, sehingga pada penelitian ini menggunakan tipe radiasi X-rays, panjang gelombang 1.5418740 Å (Cu-Kα), dan Abscissa 2θ [°].
4. Setelah grafik berhasil muncul pada lembar kerja, maka untuk memperbaiki tampilan perlu memilih icon *subtract background* atau .
5. Langkah selanjutnya adalah identifikasi fase dari grafik XRD atau sampel. Apabila user menginginkan identifikasi fase struvite, maka perlu memilih icon perintah *toggle* pada komposisi tabel periodik di sebelah kanan layar. Setelah tabel periodik berubah warna dari kuning menjadi merah muda, maka pilih formula dari struvite ( $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).
6. User perlu melihat di bawah grafik XRD dan memilih formula atau fase-fase kandidat yang ada yaitu dalam hal ini struvite. Setelah memilih struvite, user perlu mendrag atau *double click* struvite dan meletakkannya pada kotak perintah di bawah tabel periodik serta mengklik struvite pada kotak perintah di bawah kotak perintah tersebut.
7. Langkah selanjutnya, user perlu memilih icon *run phase identification* atau . Kemudian akan muncul persentase identifikasi fase struvite yang ada pada grafik XRD tersebut pada pojok atas kanan grafik XRD.



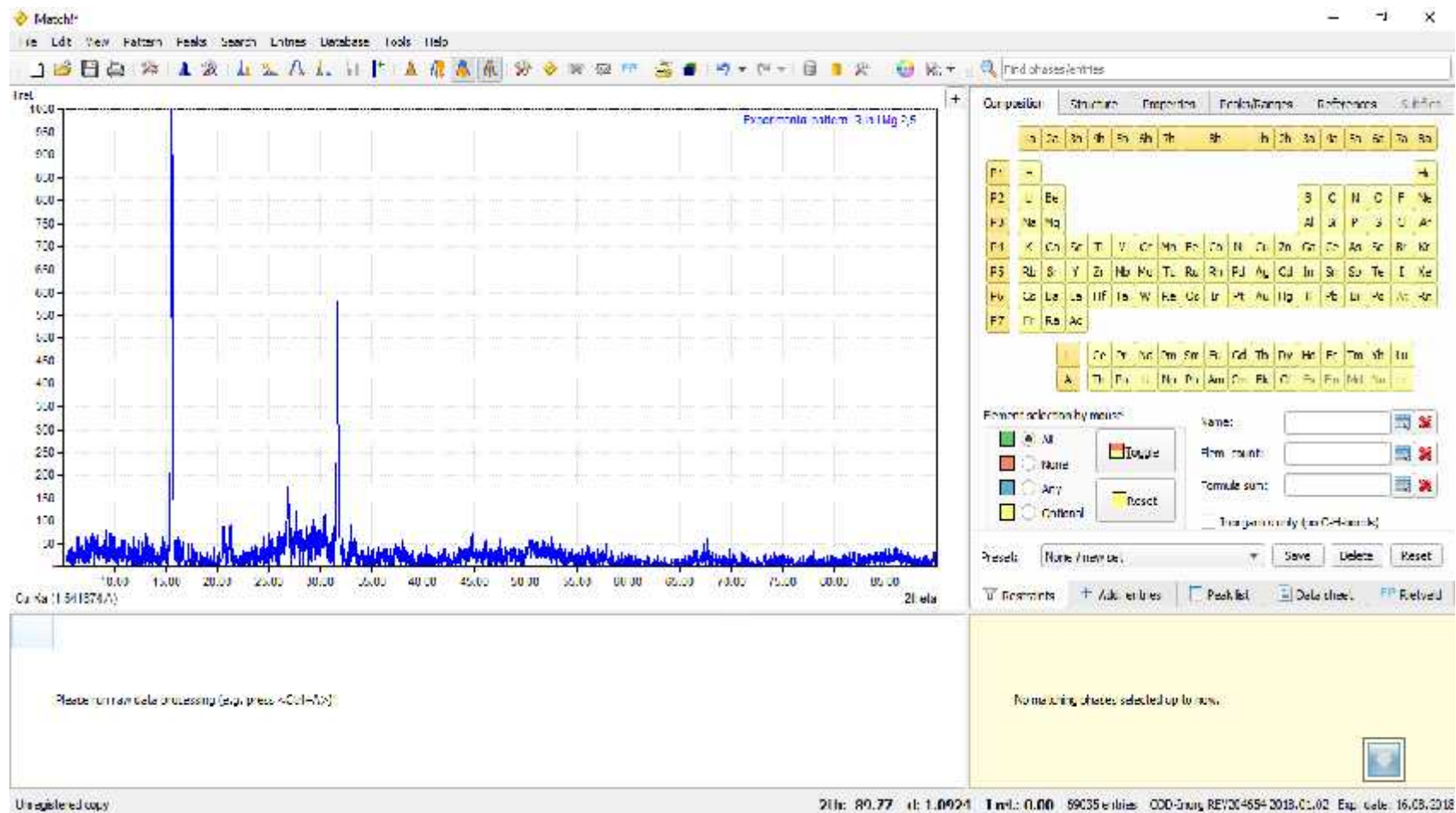


**Gambar 28.** Import Grafik XRD di Aplikasi Match!

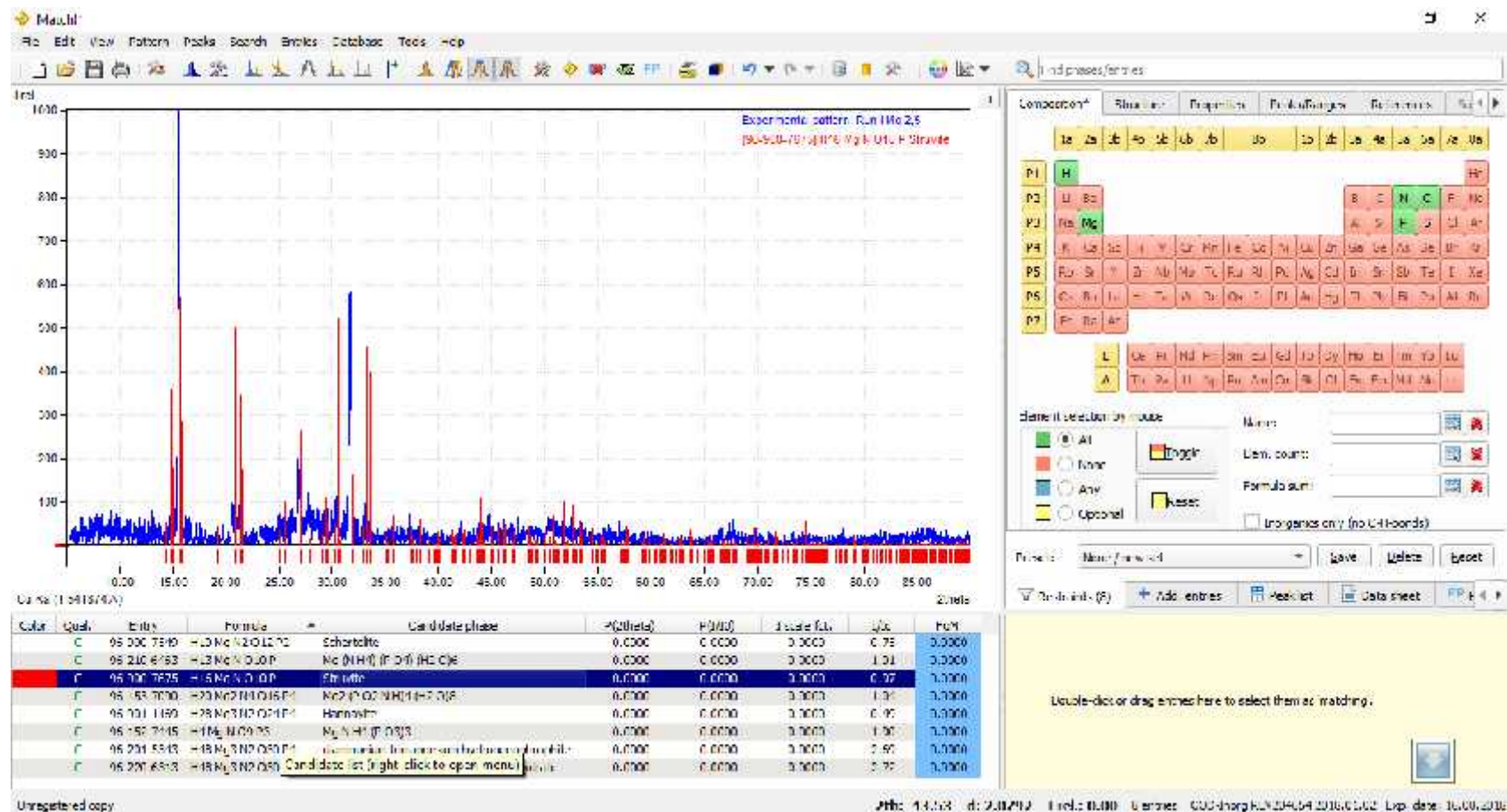




**Gambar 29.** *Set Experimental Details* di Aplikasi Match!

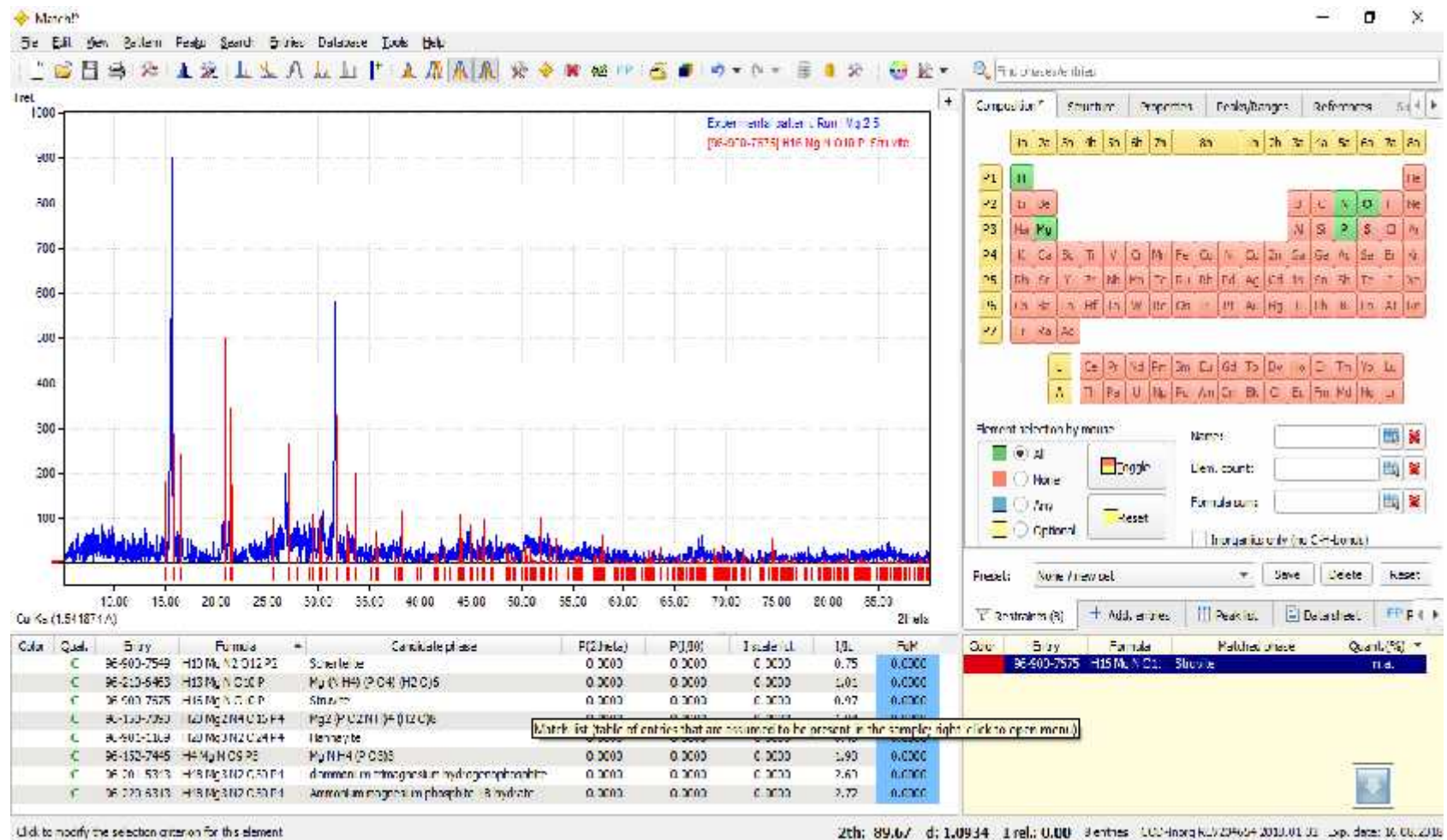


**Gambar 30.** Grafik XRD di Aplikasi Match!

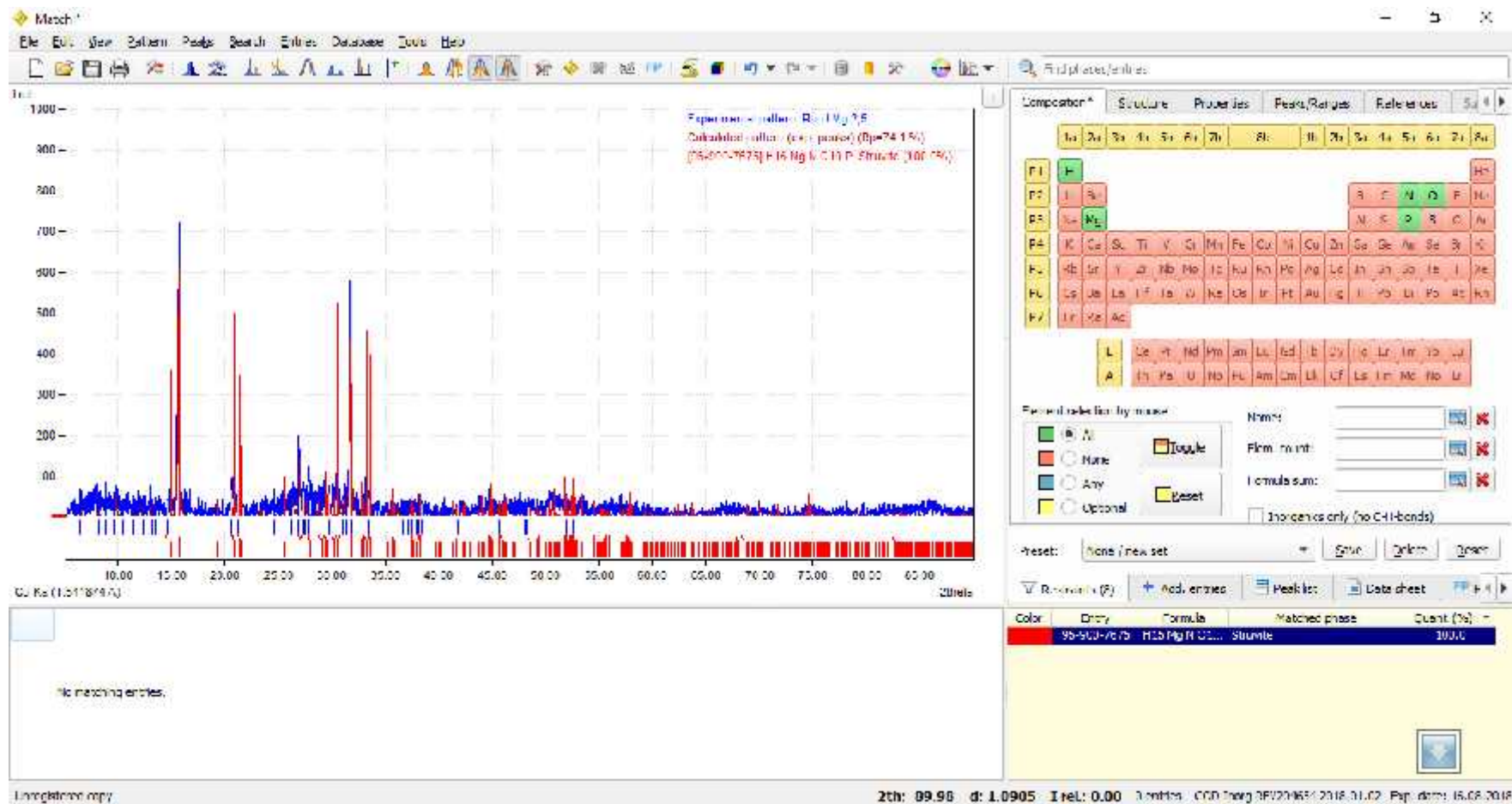


Gambar 31. Pemilihan Fase Kandidat di Aplikasi Match!





**Gambar 32.** Drag Fase Kandidat Pada Kotak Perintah di Aplikasi Match!



**Gambar 33.** Hasil *Run* Identifikasi Fase di Aplikasi Match!

## LAMPIRAN 8

### PROSEDUR ANALISIS

#### A. Analisis *Phosphate*

- **Bahan dan alat**

1. Larutan Ammonium Molybdate
2. Larutan Klorid Timah
3. Labu erlenmeyer 100 ml 2 buah
4. Spektrofotometer dan kuvet
5. Pipet 25 ml, 10 ml, 5 ml

- **Prosedur percobaan**

1. Ambil 2 buah labu erlenmeyer 100 ml, isi masing-masing labu erlenmeyer dengan sampel limbah dan aquadest (sebagai blanko) sebanyak 25 ml.
2. Tambahkan 1 ml larutan Ammonium Molybdate.
3. Tambahkan 3 tetes larutan Klorid Timah.
4. Homogenkan dan biarkan selama 7 menit.
5. Baca absorbansinya pada spektrofotometer dengan panjang gelombang 650  $\mu\text{m}$ .
6. Hitung kadar *phosphate*-nya berdasarkan persamaan garis pada kurva kalibrasi, dimana  $x$  adalah kadar *phosphate* dan  $y$  adalah nilai absorbansi.

#### B. Analisis *Ammonium*

- **Bahan dan alat**

1. Larutan Garam Signet
2. Larutan Nessler
3. Labu erlenmeyer 100 ml 2 buah
4. Spektrofotometer dan kuvet
5. Pipet 25 ml, 10 ml, 5 ml

- **Prosedur percobaan**

1. Ambil 2 buah labu erlenmeyer 100 ml, isi masing-masing labu erlenmeyer dengan sampel limbah dan aquadest (sebagai blanko) sebanyak 25 ml
2. Tambahkan 1 ml larutan Nessler
3. Tambahkan 1,25 ml larutan Garam Signet
4. Homogenkan dan biarkan selama 10 menit
5. Baca absorbansinya pada spektrofotometer dengan panjang gelombang 410  $\mu\text{m}$ .
6. Hitung kadar *ammonium*-nya berdasarkan persamaan garis pada kurva kalibrasi, dimana x adalah kadar *ammonium* dan y adalah nilai absorbansi.

### C. Analisis Fluoride

- Alat dan Bahan

1. Spektrofotometer, 570 nm, kuvet 1 cm
2. Neraca analitik
3. Pipet 10 mL
4. Labu ukur 50 mL; 500 mL; dan 1000 mL
5. Labu semprot
6. Air suling
7. Natrium Fluorida (NaF) anhidrat
8. Larutan Induk (stok) Fluorida 100  $\text{mgF}^-/\text{L}$ 
  - Dilarutkan 221 mg NaF anhidrat dengan air suling dalam labu takar 1000 mL, ditera dan dihomogenkan (1 mL=100  $\mu\text{g F}^-$ ). Atau dipipet 10 mL larutan induk Fluorida 1000  $\text{mgF}^-/\text{L}$  yang tertelusur ke *Standard Reference Material* (SRM), dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL, ditambahkan air suling hingga tanda tera dan dihomogenkan.

9. Larutan Baku Fluorida 10 mg F<sup>-</sup>/L
  - Dipipet 100 mL larutan induk fluorida 100 mgF<sup>-</sup>/L dan dimasukkan ke dalam labu takar 1000 mL, ditambahkan air suling hingga tanda tera dan dihomogenkan.
10. Larutan Kerja Fluorida
  - Dipipet 0mL; 0,5mL; 1mL; 2mL; 3mL; dan 6mL larutan baku fluorida 10 mgF<sup>-</sup>/L dan dimasukkan masing–masing ke dalam labu ukur 50 mL. Ditambahkan air suling hingga tanda tera dan dihomogenkan. Konsentrasi fluorida menjadi 0,0 mgF<sup>-</sup>/L; 0,1mgF<sup>-</sup>/L; 0,2 mgF<sup>-</sup>/L; 0,4 mgF<sup>-</sup>/L; 0,6 mgF<sup>-</sup>/L; dan 1,2 mgF<sup>-</sup>/L.
11. HCl pekat
12. Zirkonil klorida oktahidrat (ZrOCl<sub>2</sub> 8 H<sub>2</sub>O)
  - Ditimbang 133 mg ZrOCl<sub>2</sub> 8 H<sub>2</sub>O, kemudian ditambahkan 25 mL air suling, ditambahkan 350 mL HCl pekat kemudian diencerkan sampai 500 mL.
13. SPADNS atau garam Natrium 2-(para sulfofenilazo) 1,8-dihidroksi-3,6-naftalen disulfonat = asam 4,5-dihidroksi-3-(parasulfofenilazo)-2,7-naftalen disulfonat
  - Ditimbang 958 mg SPADNS dan diencerkan dengan air suling sampai 500 mL.
14. Larutan Campuran SPADNS–Zirkonil
  - Dicampurkan larutan SPADNS–Zirkonil dengan perbandingan yang sama.
15. Larutan *Refference*
  - Dipipet 10 mL larutan SPADNS ke dalam labu ukur 100 mL ditepatkan hingga tanda batas dengan air suling. Diencerkan 7 mL HCl pekat dengan air suling hingga 10 mL dan dicampurkan dengan larutan SPADNS.
16. Larutan Natrium Arsenit
  - Dilarutkan 5 gram NaAsO<sub>2</sub> dan dilarutkan sampai 1000 mL dengan air suling.



- **Langkah Kerja**

1. Pengujian
2. Spektrofotometer dioptimalkan sesuai dengan instruksi kerja penggunaan alat.
3. Dipipet 50 mL larutan standar atau 50 mL sampel, kemudian ditambahkan 10 mL larutan SPADNS–Asam Zirkonil Klorida, dikocok hingga homogen.
4. Digunakan larutan *reference* untuk mengkalibrasi alat spektrofotometer kemudian dilanjutkan dengan pengukuran absorbansi standar.
5. Dibuat kurva hubungan antara konsentrasi fluorida ( $F^-$ ) dengan absorbansi.
6. Apabila serapan sampel berada di luar serapan kurva kalibrasi standar, maka analisis diulangi dengan cara mengencerkan sampel.

#### **D. Analisis Kalsium**

- **Bahan dan alat**

1. Indikator mureksid
2. NaOH 1 N
3. Larutan  $Na_2EDTA$
4. Larutan standar kalsium karbonat 0,01 M
5. Aquades
6. Buret 50 ml atau alat Titrasi Lain Dengan Skala Yang Jelas;
7. Labu erlenmeyer 250 dan 500 ml;
8. Labu ukur 250 dan 1000 ml;
9. Gelas ukur 100 ml;
10. Pipet volume 10 dan 50 ml;
11. Pipet ukur 10 ml;
12. Gelas piala 50, 250, dan 1000 ml;
13. Sendok sungsu;
14. Alat pengukur pH;
15. Pengaduk gelas;
16. Pemanas listrik;

17. Timbangan analitik;
18. Gelas arloji;
19. Mortir dan stamper;
20. Botol semprot;

- **Standarisasi Na<sub>2</sub>EDTA ± 0,01 M**

1. Pipet 10,0 mL larutan standar CaCO<sub>3</sub> 0,01 M, masukkan ke dalam labu Erlenmeyer 250 mL
2. Tambah 40 mL air suling dan 1 mL larutan penyangga pH 10 + 0,1
3. Tambahkan seujung spatula 30 mg sampai dengan 50 mg indikator EBT
4. Titrasi dengan larutan Na<sub>2</sub>EDTA 0,01 M sampai terjadi perubahan warna dari merah keunguan menjadi biru.
5. Catat volume larutan Na<sub>2</sub>EDTA yang digunakan.
6. Ulangi titrasi tersebut 3 kali, kemudian volume Na<sub>2</sub>EDTA yang digunakan dirataratakan (perbedaan volume atau RSD).
7. Hitung molaritas larutan baku Na<sub>2</sub>EDTA dengan menggunakan rumus sebagai berikut:

$$M_{\text{EDTA}} = \frac{M_{\text{CaCO}_3} \cdot V_{\text{CaCO}_3}}{V_{\text{EDTA}}} \text{ (mmol/mL)}$$

dengan pengertian :

$M_{\text{EDTA}}$  adalah molaritas larutan baku Na<sub>2</sub>EDTA (mmol/mL);

$V_{\text{EDTA}}$  adalah volume rata-rata larutan baku Na<sub>2</sub>EDTA (mL);

$V_{\text{CaCO}_3}$  adalah volume rata-rata larutan CaCO<sub>3</sub> yang digunakan (mL);

$M_{\text{CaCO}_3}$  adalah molaritas larutan CaCO<sub>3</sub> yang digunakan (mmol/mL).

- **Analisis Sampel**

1. Memipet larutan sampel dengan menggunakan pipet volume 5 mL.
2. Ambil 25 mL contoh uji air secara duplo, masukkan ke dalam labu erlenmeyer 250 mL dan encerkan dengan air suling sampai volume 50 mL.
3. Tambahkan 2 mL larutan NaOH 1 N (secukupnya) sampai dicapai pH 12 sampai dengan pH 13.

4. Apabila contoh uji keruh, tambahkan 1 mL sampai dengan 2 mL larutan KCN 10%.
5. Tambahkan seujung spatula atau setara dengan 30 mg sampai dengan 50 mg indikator mureksid.
6. Lakukan titrasi dengan larutan baku Na<sub>2</sub>EDTA 0,01 M sampai terjadi perubahan warna merah muda menjadi ungu.
7. Catat volume larutan baku Na<sub>2</sub>EDTA yang digunakan.

#### E. Perhitungan Kebutuhan MgCl<sub>2</sub>

Konsentrasi Mg<sup>2+</sup> yang ditambahkan mengacu pada kadar NH<sub>4</sub><sup>+</sup> eksisting pada air limbah.

Misalnya rasio molar [Mg<sup>2+</sup>]:[NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]:[PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>] sebesar 1 : 1 : 1 dan kadar NH<sub>4</sub><sup>+</sup> pada air limbah sebesar 500 mg/L. Maka Mg<sup>2+</sup> yang dibutuhkan sebesar:

$$\begin{aligned}
 \text{Mg}^{2+} &= 1 * \text{NH}_4^+ \\
 &= 1 * 500 \text{ mg/L} : \text{Mr NH}_4^+ \\
 &= 1 * 0,5 \text{ g/L} : 18 \text{ g/mol} \\
 &= 0,0277 \text{ mol} \\
 \text{Mg}^{2+} (\text{mg/L}) &= 0,0277 * \text{Mr Mg} \\
 &= 0,0277 * 24 \\
 &= 0,6648 \text{ g/L} \\
 &= 664,8 \text{ mg/L}
 \end{aligned}$$

Misal kadar magnesium dalam air limbah sebanyak 100 mg/L maka magnesium yang perlu ditambahkan sebanyak 564,8 mg/L. Air sampel sebanyak 500 ml. maka MgCl<sub>2</sub> yang ditambahkan sebanyak :

$$\begin{aligned}
 \text{Berat MgCl}_2 &= 564,8 \text{ mg/L} * 0,5 \text{ L} * 95,211/24 \\
 &= 1120,32 \text{ mg} \\
 &= 1,120 \text{ g}
 \end{aligned}$$

#### F. Perhitungan Kebutuhan PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> untuk Limbah Penelitian

Asumsi untuk perhitungan kebutuhan PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>

Kadar fosfat awal = 500 mg/L

Kadar amonium awal = 600 mg/L

Konsentrasi  $\text{PO}_4^{3-}$  yang ditambahkan mengacu pada kadar  $\text{NH}_4^+$  eksisting pada air limbah. Misalnya rasio molar  $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$  sebesar 1 : 1 : 1 dan kadar  $\text{NH}_4^+$  pada air limbah sebesar 600 mg/L. Maka  $\text{PO}_4^{3-}$  yang dibutuhkan sebesar :

$$\text{PO}_4^{3-} = \text{NH}_4^+$$

$$= 600 \text{ mg/L} : \text{Mr } \text{NH}_4^+$$

$$= 0,6 \text{ g/L} : 18 \text{ g/mol}$$

$$= 0,033 \text{ mol/L}$$

$$\text{PO}_4^{3-} (\text{mg/L}) = 0,033 \text{ mol/L} * \text{Mr } \text{PO}_4^{3-}$$

$$= 0,033 \text{ mol/L} * 95 \text{ g/mol}$$

$$= 3,135 \text{ g/L}$$

$$= 3.135 \text{ mg/L}$$

Asumsi : Limbah fosfat yang ditambahkan jika kadar fosfat sebesar 3.000 mg/L, maka fosfat yang ditambahkan sebesar :

$\text{PO}_4^{3-}$  yang ditambahkan untuk 1 L limbah:

$$V1 \cdot M1 = V2 \cdot M2$$

$$1 \text{ L} \cdot (3.135 - 500) \text{ mg/L} = V2 \cdot 3.000 \text{ mg/L}$$

$$V2 = 0,878 \text{ L}$$

$\text{PO}_4^{3-}$  untuk 500 mL sampel, maka

$$V2 = 0,439 \text{ L} = 439 \text{ mL}$$

Jika Limbah yang dibutuhkan sebanyak 10 liter

Amonium : fosfat = 1 L : 0,878 L

$$1 : 0,878 = x : (10 - x)$$

$$0,878 x = 10 - x$$

$$1,878 x = 10$$

$$X = 5,33 \text{ L}$$

$$\text{Limbah IPAL} = x \text{ L} = 5,33 \text{ L}$$

$$\text{Limbah fosfat} = 10 - x = 4,67 \text{ L}$$

## G. Konversi rpm ke Gradien

Rumus yang digunakan untuk merubah gradien ke rpm adalah :

$$G = \sqrt{\frac{P}{\mu \cdot V}}$$

$$P = C_D A \frac{v^3}{2}$$

Dimana :

P = power (N.m/dtk)

D = diameter impeller (m)

A = luas permukaan impeller (m<sup>2</sup>)

μ = viskositas (Pa/s)

v = kecepatan relatif impeller (m/dtk)

V = volume (m<sup>3</sup>)

G = gradien kecepatan (s<sup>-1</sup>)

= massa jenis (kg/m<sup>3</sup>)

Alat yang akan digunakan untuk mengaduk adalah Jar-test dengan spesifikasi berikut ini :

D = 70 mm = 0,07 m

A = L x W

= 0,07 m x 0,025 m = 0,002 m<sup>2</sup>

Pengadukan dilakukan selama 60 menit (3600 detik). Jika volume larutan yang akan diaduk sebanyak 1000 ml (0,001 m<sup>3</sup>) dan viskositasnya sebesar 0,0008949 Pa/s. Dimana C<sub>D</sub> = 1,2 dan ρ = 999,7 kg/m<sup>3</sup>. Maka perhitungan konversi rpm ke gradien sebagai berikut :

$$P = C_D A \frac{v^3}{2}$$

$$P = 1,2 \times 0,002 \times 999,7 \times \frac{0,0^3}{2} = 9,6 \times 10^{-6} \text{ N.m/dtk}$$

$$G = \sqrt{\frac{P}{\mu \cdot V}}$$

$$G = \sqrt{\frac{9,6 \times 10^{-6}}{9 \times 10^{-4} \cdot 10^{-3}}} = 3/\text{detik}$$

*“Halaman ini Sengaja Dikosongkan”*

## BIOGRAFI PENULIS



Penulis bernama Desiana Nurul Hikmawati, lahir di Surabaya, 28 Desember 1990, anak kedua dari dua bersaudara. Alamat : desiana.nurulh@gmail.com.

Riwayat Pendidikan sebagai berikut :

1. Pendidikan di SDN Kalirungkut I Surabaya 1997-2003.
2. Pendidikan di SMPN 12 Surabaya 2003-2006
3. Pendidikan di SMAN 16 Surabaya 2006-2009.
4. Pendidikan S1 Jurusan Ilmu dan Teknologi

Lingkungan Universitas Airlangga di Surabaya. Lulus Tahun 2013, Selama menempuh studi S1 Penulis aktif dalam kegiatan kemahasiswaan Himpunan Mahasiswa Departemen Biologi Universitas Airlangga. Penulis setelah lulus studi S1 mulai tahun 2014 sampai tahun 2017 bekerja pada Kantor Konsultan Lingkungan/ bidang jasa di Surabaya, sambil melanjutkan pendidikan program Magister Jurusan Teknik Lingkungan di Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS) Surabaya dan selesai / lulus pada tahun 2018.